PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 14/15 — 1. August 1934 — Redaktionsschluß für Nr. 17 am 14. August 1934. — 35. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

W. Dziobek und O. Reeb, Der Einfluß des Purkinje-Effektes bei Gasentladungsröhren. S. 545.

R. Frerichs und H. Bomke, Versuche zum Nachweis der Axialität der Lichtemission an den ultravioletten Wasserstofflinien 1025 und 1215 ÅE. Mit Tafel IV. S. 549.

L. Graf, Röntgenographische Untersuchungen an Kalzium bei höheren Temperaturen. II. Mit Tafel V. S. 551.

S. Rothschild, Über Sensibilisierung von Phosphoren. S. 557.

H. Kudar, Probleme des flüssigen Zustandes. S. 560.

G. Ortner und G. Stetter, Eine Methode zur Messung starker Poloniumpräparate. S. 563.

R. Sewig, Zur Methodik der Strahlungsmessungen mit der Selen-Sperrschichtzelle. S. 564.

W. Grundmann und L. Kassner, Zur Methodik der Strahlungsmessungen mit der Selen-Sperrschichtzelle. S. 566.

Berichte:

J. Mattauch, Methoden und Ergebnisse der Isotopenforschung. Mit Tafel VI–IX. S. 567.

Zuschriften:

G. Herzberg und H. Verleger, Das Spektrum des schweren Wassers im photographischen Ultrarot. S. 622.

C. H. Douglas Clark, Das Dipolmoment des nichtassoziierten Fluorwasserstoffgases. S. 622.

Besprechungen. S. 623—624.

Nachrichten. S. 624.

Tagesereignisse. S. 624.

ABHANDLUNGEN.

Der Einfluß des Purkinje-Effektes bei Gasentladungsröhren.

Von W. Dziobek und O. Reeb

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Die fortschreitende Entwicklung der Gasentladungsröhren und ihre steigende Verwendung in der Beleuchtungstechnik macht eine quantitativ exakte Untersuchung des Purkinje-Phänomens (P. Ph.) an diesen Röhren notwendig, und zwar aus zweierlei Gründen. Einmal ist eine genaue Kenntnis des Verlaufes des P. Ph. notwendig, um bei der Festlegung einer photometrischen Standardmeßmethode jeglichen Einfluß des P. Ph. auf das Resultat mit Sicherheit auszuschließen; zum anderen ist eine solche Untersuchung für die zur Zeit im Gange befindlichen Diskussionen über die physiologische Bewertung der Beleuchtung durch Gasentladungsröhren — insbesondere Natriumdampflampen — erforderlich[1][2]).

Es wurden untersucht Natrium-, Neon- und Quecksilber-Hochdruck-Lampen. Bisher sind alle Untersuchungen über die Gültigkeit des Talbotschen Gesetzes unter Benutzung des rotierenden Sektors ausgeführt worden. Untersuchungen über die Gültigkeit des Talbotschen Gesetzes bei mit Wechselstrom betriebenen Gasentladungslampen mit ihren Zeit-Lichtkurven, die sich von den Zeit-Lichtkurven beim rotierenden Sektor sehr unterscheiden, liegen aber bisher nicht vor. Um daher mit Sicherheit jeden unter Umständen denkbaren Einfluß der Lichtstärkeschwankungen auszuschließen, wurden ausschließlich Gleichstromlampen benutzt[1]).

Gemessen wurde mit einem Kontrast- und einem Flimmer-Photometer.

1. Messungen am Kontrast-Photometer.

Das Photometer besaß die übliche Ausführung. Die Feldgröße betrug $4° 6' \times 2° 54'$. Die Austrittspupille hatte einen Durchmesser von 5,2 mm. Beträgt die Beleuchtungsstärke auf dem Photometerschirm 1 Lux, so ergibt sich die Leuchtdichte der in das Auge eintretenden Strahlung unter Berücksichtigung der Reflexion am Silberspiegel und der Verluste an den freien Flächen Glas gegen Luft zu $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ Stilb. Unter Zugrundelegung des Listingschen

1) Vgl. z. B. F. Skaupy, Zur Physiologie der künstlichen Lichtquellen, Licht und Lampe S. 81. 1934, insbesondere Punkt 2 des Skaupyschen Aufsatzes.

2) Untersuchungen, die nicht das P. Ph. bei stark verschiedenfarbigen Lichtern zum Gegenstand haben, sondern das P. Ph. gleichfarbiger Lichter stark verschiedener spektraler Energieverteilung sind kürzlich von H. Buckley veröffentlicht worden: H. Buckley, Heterochromatic Photometry with particular reference to the Photometry of luminous discharge tubes, The Illum. Eng., April and May 1934.

1) Untersuchungen über die Gültigkeit des Talbotschen Gesetzes bei mit Wechselstrom betriebenen Gasentladungsröhren sind zur Zeit im Rahmen einer Dissertationsarbeit (Universität Berlin) im Gange.

Normalauges[1]) und der Wetthauerschen Werte für die Absorption im Auge (am Rinderauge gewonnen)[2]) und der durch das Photometer festgelegten Pupillenöffnung von 5,2 mm entspricht dieser Leuchtdichte eine Beleuchtungsstärke auf der Netzhaut von etwa 0,01 Lux.

Es sei aber ausdrücklich auf folgenden Punkt hingewiesen: Während man bisher der Auffassung sein mußte, daß bei gegebener Bildgröße die Beleuchtungsstärke auf der Netzhaut maßgebend ist für die Größe des P. Ph. unabhängig davon, ob diese Beleuchtungsstärke durch eine geringe Leuchtdichte der betrachteten Fläche und große Pupillenöffnung oder durch große Leuchtdichte und kleine Pupillenöffnung erzeugt wird, lassen die Ergebnisse einer von Stiles und Crowford[3]) veröffentlichten Untersuchung über die Abhängigkeit des Helligkeitseindruckes von der Pupillenöffnung vermuten, daß unter Umständen der Zusammenhang zwischen P. Ph. und Beleuchtungsstärke auf der Netzhaut wesentlich komplizierter ist, als bisher angenommen wurde.

Als Vergleichslampe bei den Messungen diente eine Vakuumlampe (etwa 5 HK) mit der ungefähren Farbtemperatur von 2360°. Um bei geringeren Beleuchtungsstärken nicht zu zu großen, die Einstellung erschwerenden Entfernungen der Vergleichslampe vom Photometerschirm zu kommen, wurde bei Messungen unterhalb 1 Lux in etwa 20 cm Entfernung von der Vergleichslampe eine Milchglasscheibe, von der ein Teil herausgeblendet war, angebracht. Das Verhältnis der Lichtstärke dieser Einrichtung zur Lichtstärke der nackten Lampe wurde gesondert mit Hilfe einer Normallampe bestimmt.

Die Stromstärke der Gasentladungslampe wurde dauernd kontrolliert. Die Konstanz der Gasentladungslampe wurde durch eine Sperrschichtzelle, die vor jeder Meßreihe in den Strahlengang eingeschaltet wurde, kontrolliert. Kleinere Lichtstärkeschwankungen wurden rechnerisch berücksichtigt. Bei größeren Lichtstärkeschwankungen wurde eine optisch plane Glasplatte unter etwa 45° in den Strahlengang geschaltet und das an dieser Scheibe reflektierte Licht auf eine Zelle geworfen. Die Lampe wurde dann nicht auf konstante Stromstärke, sondern auf konstante Lichtstärke einreguliert.

An jeder Meßreihe beteiligten sich mindestens sechs photometrisch geübte Beobachter.

Abb. 1 zeigt das Ergebnis der Messungen für Natriumdampflampen. Die Lichtstärke, wie sie sich bei hohen Beleuchtungsstärken ohne Einfluß des P. Ph. ergibt, ist gleich 100 gesetzt. Aufgetragen ist die „relative Lichtstärke", d. h. die aus dem Entfernungsgesetz errechnete Lichtstärke gegenüber einer Vakuumlampe mit der Farbtemperatur von 2360° abs (Ordinate) als Funktion der Beleuchtungsstärke auf dem Photometerschirm (Abszisse)[1]).

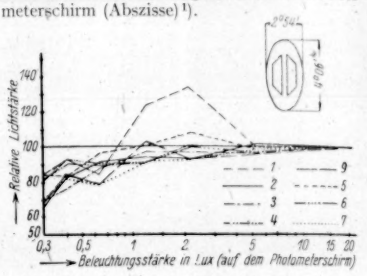


Abb. 1. Das Purkinjesche Phänomen für den Farbensprung Natrium — Wolfram-Vakuumlampe Kontrastphotometer.

Die Leitsätze für die Beleuchtung mit künstlichem Licht geben für Straßen mit mittlerem Verkehr als empfohlenen Wert für die Beleuchtungsstärke an der ungünstigsten Stelle 2 Lux an. Selbst unter Berücksichtigung des geringen Reflexionsvermögens von Straßen bzw. der sich auf der Straße bewegenden Fahrzeuge ergibt sich aus diesen Messungen, daß selbst in ungünstigen Fällen ein praktisch bedeutsamer Einfluß des P. Ph. bei guten Beleuchtungsanlagen nicht vorhanden sein wird.

Abb. 2 gibt die Messungen für Neonlicht wieder. Der Einfluß des P. Ph. ist von etwa derselben Größenordnung wie bei Natriumlicht.

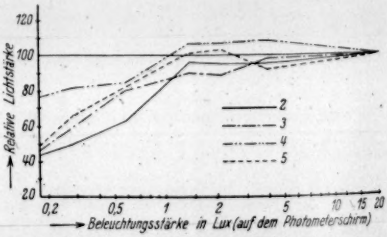


Abb. 2. Das Purkinjesche Phänomen für den Farbensprung Neon — Wolfram-Vakuumlampe Kontrastphotometer.

1) Vgl. Helmholtz, Physiologische Optik, 3. Aufl. **1**, 76, 1909.

2) Wetthauer u. Roggenbau, Klin. Mbl. Augenheilk. **79**, 458, 1927.

3) W. S. Stiles u. B. H. Crowford, Proc. Roy. Soc. B **112**, 428, 1933.

1) Die behelfsmäßige Einführung dieser „relativen Lichtstärke" erfolgt nur um die Meßresultate in einfacher Form darzustellen; aus dieser Darstellung kann nicht gefolgert werden, daß die „Lichtstärke" als Relativwert anzusehen ist.

Abb. 3 gibt die Messungen für die Quecksilber-Hochdrucklampe wieder. Auffallend an dem Meßergebnis ist, daß das Vorzeichen der scheinbaren Lichtstärkenänderung bei der grünbläulich gefärbten Quecksilber-Hochdrucklampe dasselbe ist wie bei der roten bzw. gelben Farbe der Neon- bzw. Natriumlampe.

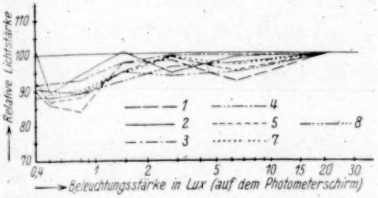


Abb. 3. Das Purkinjesche Phänomen für den Farbensprung Hochdruck-Quecksilber — Wolfram-Vakuumlampe Kontrastphotometer.

Die Erklärung dieser zunächst unerwarteten Erscheinung liegt in folgendem: Lichttechnisch in Frage kommen die Linien 4358 Å, 5460 Å und 5770/90 Å, deren absolute Intensitäten größenordnungsmäßig einander gleich sind[1]). Das Maximum der Grunderregungskurve für Blau nach der Helmholtzschen Farbentheorie liegt bei etwa 4400 Å; die Empfindlichkeit des Auges bei 4358 Å ist 0,019, d. h. der Einfluß der Linie 4358 Å auf die Farbe des von der Quecksilber-Hochdrucklampe emittierten Lichtes ist sehr groß, der Beitrag der Linie 4358 Å zur Helligkeit ist hingegen sehr gering. Tritt eine Purkinje-Verschiebung, d. h. eine Verschiebung der Empfindlichkeitskurve nach dem Kurzwelligen zu, ein, so werden 5461 Å und 5770/90 Å an Helligkeit verlieren, während der Helligkeitsgewinn von 4358 Å wegen der an und für sich geringen Helligkeit dieser Linie nicht sehr ins Gewicht fällt, so daß insgesamt eine Helligkeitsverminderung resultiert[2]). Über diese allgemeinen Betrachtungen hinaus numerische Berechnungen anzustellen, erscheint nicht zweckmäßig, solange über die Empfindlichkeitskurve beim Stäbchensehen und insbesondere beim Übergang vom Zapfen- zum Stäbchensehen so wenig bekannt ist wie bisher.

1) Krefft-Pirani, Zeitschr. f. techn. Phys. **14**, 393, 1933, insbesondere Tabelle 10.

2) Trifft diese Auffassung zu, so ist für die Quecksilber-Niederdrucklampe eine Verkleinerung des P. Ph. zu erwarten, da in der Niederdrucklampe die Linien 5770/90 Å nur etwa ein Drittel der Intensität der energiegleichen Linien 4358 Å und 5461 Å besitzen. (Siehe Tabelle 7, Krefft-Pirani loc. cit.) In der Tat hat eine mit 6 Beobachtern bis zu 0,3 Lux herunter durchgeführte Meßreihe vollständige Freiheit von P. Ph. ergeben.

2. Messungen mit dem Flimmer-Photometer.

Abb. 4 zeigt das benutzte Flimmer-Photometer[1]). Die gesamte Feldgröße beträgt 6° 8′, die des inneren Feldes 3° 0′. Die Austrittspupille ist begrenzt durch die Augenpupille und einen vertikalen Schlitz von 2,2 mm Breite. Bisher ist als charakteristisch für ein Flimmer-Photometer nur die Feldgröße bezeichnet worden, während über einen kurvenmäßigen Verlauf des Überganges von Hell zu Dunkel nichts ausgesagt wurde. Daß aber die Art dieses Überganges von Bedeutung ist, geht schon daraus hervor, daß es Photometer gibt, die „gut" flimmern, und solche, die „schlecht" flimmern. Aus diesem Grunde ist der kurvenmäßige Verlauf der Feldhelligkeitsänderung des inneren kreisförmigen Feldteiles aufgenommen worden (Abb. 5).

Abb. 4.

Es wurde jedem Beobachter aufgegeben, die Flimmerfrequenz so niedrig wie möglich einzustellen, so daß das Farbenflimmern für den betreffenden Beobachter gerade eben verschwand. Diese Aufnahme der kritischen Frequenz hatte folgendes interessante Ergebnis: Für Neon und Natrium zeigte die kritische Frequenz nur eine schwache Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke; bei einzelnen Beobachtern wurde diese schwache Abhängigkeit durch die Ungenauigkeit der Bestimmung vollständig verdeckt. Für die Quecksilber-Hochdrucklampe hingegen besteht eine ausgesprochene Abhängigkeit (vgl. Abb. 6).

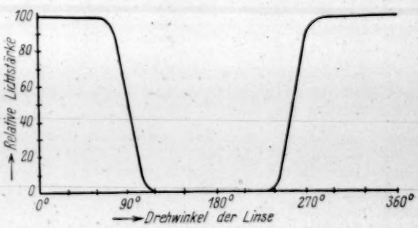


Abb. 5. Abhängigkeit der Feldhelligkeit vom Drehwinkel des Flimmerphotometers.

Abb. 7, 8 und 9 zeigen das P. Ph. bei Natrium-, Neon- und Quecksilber-Hochdrucklicht für das Flimmer-Photometer. Während bei

1) Die Konstruktion stammt von Herrn Dr. Bechstein, in Fa. Schmidt & Haensch.

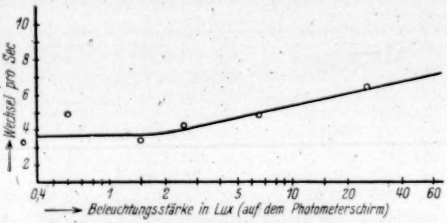


Abb. 6. Kritische Flimmerfrequenz bei Quecksilberhochdruckröhre in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke auf dem Photometer.

Quecksilber-Hochdrucklicht ein P. Ph. nicht vorhanden ist, zeigen Neon und Natrium den sog. „inversen Purkinje-Effekt", d. h. es nimmt im Gegensatz zu den Messungen mit dem Gleich-

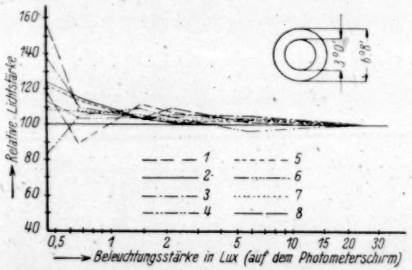


Abb. 7. Das Purkinjesche Phänomen für den Farbensprung Natrium — Wolfram-Vakuumlampe. Flimmerphotometer.

heits-Photometer die „relative Lichtstärke" mit abnehmender Beleuchtungsstärke zu. Dieser Effekt, auf den zuerst Ives[1]) hingewiesen hat,

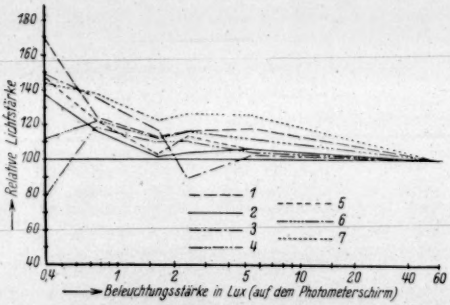


Abb. 8. Das Purkinjesche Phänomen für den Farbensprung Neon — Wolfram-Vakuumlampe. Flimmerphotometer.

1) Ives, Phil. Mag. **24**, 170/173, 1912.

kommt dadurch zustande, daß die in der Größenordnung von 0,2 Sekunden und darüber liegenden Zeiten, in denen die Empfindung auf ihren Maximalwert ansteigt, nicht nur von der Intensität, sondern auch von der Farbe abhängen. Da die Flimmerzeiten (siehe Abb. 6) zum Teil unter diesen Werten liegen, so läßt sich die Umkehrung des P. Ph. ohne weiteres durch die verschiedene Steilheit des „Empfindungsanstieges" erklären[1]).

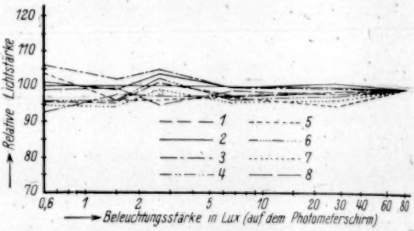


Abb. 9. Das Purkinjesche Phänomen für den Farbensprung Hochdruck Quecksilber — Wolfram-Vakuumlampe. Flimmerphotometer.

Gerade der Umstand aber, daß die „Maximalempfindung" beim Flimmer-Photometer nicht erreicht wird, und daß bei stark heterochromatischen Messungen die verschiedene Steilheit des Empfindungsanstieges in das Resultat eingeht, spricht entschieden gegen die Verwendung des Flimmer-Photometers bei der Festlegung einer Standardmethode[2]).

Zusammenfassung.

Mit Kontrast- und Flimmerphotometer normaler Gesichtsfeldgröße werden an Natrium-, Neon- und Quecksilberdampflampen relative Lichtstärkemessungen bis herab zu Beleuchtungsstärken von etwa 0,4 Lux auf dem Photometerschirm durchgeführt. Ein für die praktische Bewertung dieser Leuchtröhren merklicher Einfluß des Purkinje-Effektes tritt erst bei Leuchtdichten von kleiner als etwa 2 Apostilb auf. Neon- und Natriumlampen zeigen bei der flimmerphotometrischen Messung den inversen Purkinje-Effekt; bei Quecksilber-Hochdrucklampen ist flimmerphotometrisch ein Purkinje-Phänomen nicht vorhanden.

1) Vgl. z. B. Ferree u. Rand, Psychological Review **22**, 110, 1915.

2) Rein empirische Untersuchungen über die Gültigkeitsgrenzen und Arbeitsbedingungen, unter denen sich das Flimmer-Photometer verwenden läßt, stammen unter anderem von Ives u. Buckley (siehe die inzwischen erschienene, S. 545, 1. Sp. unter Anmerkung 2 angeführte Arbeit).

(Eingegangen 2. Juni 1934.)

Versuche zum Nachweis der Axialität der Lichtemission an den ultravioletten Wasserstofflinien 1025 und 1215 ÅE.

Von Rudolf Frerichs und Hans Bomke.

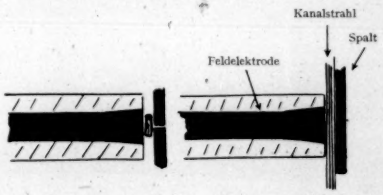
Mit Tafel IV.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

In einer Untersuchung, die der eine von uns (Frerichs) ausgeführt hat[1]), wurde eine Anordnung zur elektrischen Aufspaltung der im Schumanngebiet liegenden Linien entwickelt. Die damit durchgeführte Untersuchung des Quereffektes der Lymanlinien des Wasserstoffes ergab die einfachen Aufspaltungsbilder, die man aus der Aufspaltung der sichtbaren Wasserstofflinien ableiten kann.

Auf Anregung von Herrn Präsidenten Stark wurde nun mit dieser Anordnung die Abhängigkeit der relativen Intensitäten der Aufspaltungskomponenten von der Feldrichtung im Längseffekt untersucht. Nach Stark[2]) ist die Intensität einer vom elektrischen Feld nach Rot verschobenen Komponente der Balmerlinien (Minuskomponente) in Richtung des Feldes kleiner als die Intensität dieser Linie gegen die Richtung des Feldes. Umgekehrt ist die Intensität einer vom Felde nach Violett verschobenen Komponente (Pluskomponente) in Richtung des Feldes größer als die Intensität dieser Linie gegen die Richtung des Feldes. Die beobachteten Intensitätsunterschiede hängen von der Serien- und Komponentennummer ab. Sie erreichen bei gleichlaufender Emission etwa 1 : 2 und bei entgegengesetzt laufender Emission etwa 2 : 3.

In der genannten Untersuchung[1])[3]) ist die benutzte Anordnung bereits kurz skizziert worden. Der Kanalstrahl läuft von oben kommend parallel zum Spalt, und zwar zwischen der einen Feldelektrode und der als zweite Feldelektrode dienenden, eben abgeschliffenen Spaltfläche (Abb. 1). Das benutzte Kanalstrahlenrohr aus Quarzglas von etwa 3,5 cm Durchmesser und 45 cm Länge trug im oberen Ende die Molybdänblechanode, die durch den Strom zur hellen Weißglut erhitzt wurde. Das untere Ende des Kanalstrahlenrohres war in einen weiten Messingmantelschliff eingekittet, der von außen bis oberhalb der Kittschicht von fließendem Wasser gekühlt war. Das Kühlwasser umspülte das Quarzrohr etwa 2–3 cm oberhalb der Kittung. Daher konnte die Entladungsstromstärke bis zur hellen Gelbglut des Rohres erhöht werden, ohne daß die Kittung weich wurde. Den Boden des Kanalstrahlenrohres bildete eine polierte Aluminiumplatte, die in einem in den Feldraum reichenden Ansatz den engen Kanalstrahlenspalt von 0,6 mm Tiefe und 2 mm Breite trug.



a) von oben. b) von der Seite.

Abb. 1. Anordnung zur Beobachtung des Längseffekts der Lymanlinien.

Der Kanal war in die Trennungsfläche des aus zwei Teilen bestehenden Aluminiumstückes eingefräst. Das Kanalstrahlenbündel von 0,6 mm Dicke und 2 mm Breite trat durch den Kanal in den Feldraum ein. Als erste Feldelektrode diente ein kleiner Metallkonus, der in ein isolierendes dickwandiges Quarzrohr an einem wassergekühlten Halter eingekittet war. Als zweite Elektrode wurde die eben geschliffene Spaltfläche des geerdeten Spektrographen benutzt. Die Spaltbacken waren aus Neusilber gefertigt, der Winkel der Abschrägung der Backen war so klein gehalten, daß das den Spalt durchsetzende Lichtbündel gerade den Öffnungskegel des Gitters 5 cm/100 cm ausfüllte. Dadurch wurde erreicht, daß die Homogenität des Feldes möglichst wenig durch die Spaltöffnung gestört wurde.

Bei der Untersuchung des Längseffektes mit dieser Anordnung traten besonders zwei Schwierigkeiten auf. Die durch das zur Auflösung der kurzwelligen Linien notwendige große Feld bedingte geringe gegenseitige Entfernung der Elektroden ergab nur eine Dicke des leuchtenden Kanalstrahlenbündels von 0,5 mm. Bei dieser geringen Schichtdicke ist die Untersuchung der Emission mit dem Vakuumspektrographen außerordentlich schwierig. Man erkennt das besonders, wenn man das Öffnungsverhältnis 1 : 20 des Gitters mit den von Stark bei den analogen Untersuchungen der Balmerlinien benutzten lichtstarken Spektrographen vergleicht. Um zu einigermaßen erträglichen Belichtungszeiten von

1) R. Frerichs, Ann. d. Phys. (5. Folge) **19**, 1, 1934.

2) J. Stark, Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur (Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1927); Ann. d. Phys. (5) **4**, 607, 1930; ferner vorläufige Mitteilung: Die Naturw. **17**, 568 u. 983, 1929; Nature **124**, 125 u. 946, 1929. Die Unsymmetrie bei gleichlaufender Emission wurde ebenfalls beobachtet von H. Mark und R. Wierl, Zeitschr. f. Phys. **57**, 494, 1929.

3) Vorläufige Mitteilung: R. Frerichs und H. Bomke, Physik. Zeitschr. **35**, 349, 1934.

einigen Stunden zu kommen, mußte daher die Belastung des Kanalstrahlenrohrs bis zur hellen Gelbglut getrieben werden. Die zweite Schwierigkeit bildet die starke Verschleierung der Platten durch die in den Spektrographen dringenden Kanal- oder Kathodenstrahlen. Diese Verschleierung, die zahlreiche Aufnahmen unbrauchbar machte, wurde schließlich dadurch behoben, daß erstens durch zwei vierstufige Gaedepumpen mit weiten Verbindungsleitungen (4 cm Durchmesser) der Druck im Spektrographen bei einem Wasserstoffdruck im Feldraum von einigen Hundertstel Millimeter auf $5 \cdot 10^{-5}$ mm gehalten wurde und zweitens ein unterhalb des Kanalstrahlenrohres angeordneter Elektromagnet alle durch den Spalt dringenden Kathodenstrahlen in wirksamer Weise zur Wandung abbog.

Der von einer Gleichrichteranordnung (Transformator, Glühventil und Kondensator von 0,25 μF) gelieferte Röhrenstrom betrug bei einer Spannung von 14000 Volt 80–90 mA. Bei positiver Ladung der isolierten Feldelektrode wurde diese direkt über hohe Silitwiderstände mit der Anode des Kanalstrahlenrohres verbunden. Bei negativer Ladung wurde sie mit einer zweiten Gleichrichteranordnung verbunden.

Die Lymanlinie 1025 ÅE.

Von den vier Komponenten der zweiten Lymanlinie[1]) 1025 ÅE treten im Längseffekt die beiden inneren mit einem Abstand von 6 a auf, worin a die Konstante der elektrischen Aufspaltung der Wasserstofflinien: 6,44 cm^{-1}/Volt $\times 10^5$ bedeutet. Die Intensität dieser Linie ist bei den geringen Schichtdicken bereits sehr klein, es gelang jedoch bei Belichtungszeiten von 3 bis 10 Stunden die Linie in der ersten und zum Teil auch in der zweiten Gitteranordnung zu erhalten. Die inneren Komponenten sind in der ersten Gitterordnung bei einem Feld von 180000 Volt/cm gerade getrennt, sie sind so schmal (0,01 mm), daß eine Photometrierung nicht in Frage kommt. Die Intensitätsverhältnisse wurden daher lediglich abgeschätzt (Abb. 3). Einen Anhaltspunkt bei diesen Schätzungen geben die Schwärzungen der Linien des ultravioletten Sauerstofftriplets (Abb. 4), die mit der gleichen Anordnung erhalten wurden und deren relative Intensitäten nach den an zahlreichen Linien des langwelligen Spektrums erprobten quantitativen Intensitätsregeln als 3:5:7 angenommen werden können Abb. 4. Man kann aus dem Vergleich der Abbildungen 3 und 4 für den Fall der gleichlaufenden Emission ein Intensitätsverhältnis von 1:2 für das Verhältnis: langwellige zu kurzwelliger Komponente abschätzen.

1) a. a. O.

Die Untersuchung der entgegengesetzt laufenden Emission ist bedeutend schwieriger, da bei den starken Feldern auch bei niedrigem Druck im Spektrographen und trotz des erwähnten Elektromagneten ein geringer Plattenschleier auftritt, der längere Aufnahmen unmöglich macht. Aus der wiedergegebenen Aufnahme kann man wohl das Intensitätsverhältnis 1,5:1 als angenähert richtig abschätzen.

Die Lymanlinie 1215.

Von den drei Komponenten der Lymanlinie 1215 wird im Längseffekt lediglich die mittlere unverschobene Komponente ausgestrahlt. Es wurde nun versucht, ob diese Komponente in einer bestimmten Richtung zum Feld bevorzugt ausgestrahlt wird. Dazu dienten Aufnahmen mit einer Doppelfeldanordnung. An Stelle der einfachen Feldplatte der Abb. 1 trat nun eine aus einem Ring und einer kleinen Scheibe bestehende Feldanordnung (Abb. 2). Ring und

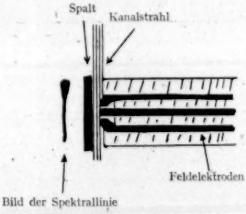
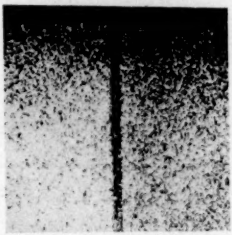


Abb. 2. Doppelfeldanordnung.

Scheibe waren voneinander und von dem Gehäuse durch Quarzröhren isoliert. Diese Elektroden waren so vor dem Spalt angeordnet, daß die Spaltöffnung quer über Ring und Scheibe verlief, die dadurch entstehenden drei Felder jedoch nur den mittleren Teil des Spaltes einnahmen. Das obere Ende der Linie entspricht daher der Emission in dem fast feldfreien Raum zwischen der abgeschrägten Ringelektrode und der Spaltfläche. Der obere Teil der Linie ist bedeutend intensiver, da die Tiefe der Kanalstrahlenschicht im wesentlichen durch den Abstand der Feldplatten von der Spaltebene bestimmt wird. Die beiden Feldelektroden: Ring und Platte wurden nun an den negativen bzw. positiven Pol einer aus zwei Ventilen und zwei Kondensatoren bestehenden Gleichrichteranordnung gelegt, deren Mitte mit dem geerdeten Gehäuse verbunden war. Es gelang bei einem Abstand der Feldelektroden von 0,3–0,4 mm eine Spannung von + bzw. – 7000 Volt aufrechtzuerhalten, so daß die erreichten Felder ungefähr 200000 Volt/cm betrugen. Trotz der geringen

Gleichlaufende Emission.



Entgegengesetzt laufende Emission.
← Zunehmende Wellenlänge.

Abb. 3. Längseffekt der Lymanlinie 1025 ÅE 40fach vergrößert.

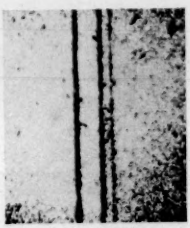


Abb. 4. Das Sauerstofftriplet 1302–1306 ÅE.

Schichtdicke des emittierenden Kanalstrahls betrug die Belichtungszeit für die intensive Linie 1215 ÅE nur 15 Minuten in der ersten Gitterordnung. Die erhaltenen Linien zeigten auf allen Aufnahmen, ohne Feld und bei Vertauschung von + und — an Platte und Ring das gleiche Aussehen. Der obere Teil ist etwas stärker, der untere Teil, der von dem in den engen Feldraum eingetretenen Kanalstrahl herrührt, nimmt längs der Linie langsam an Intensität ab. Es treten keinerlei Unregelmäßigkeiten in diesem Intensitätsabfall beim Vergleich der verschiedenen Aufnahmen auf. Wir können daher schließen, daß die Lymanlinie 1215 sowohl in der gleichlaufenden als auch in der entgegengesetzt laufenden Emission die gleiche Intensität besitzt.

Es liegt nahe, diese Versuche auch auf die nächste Lymanlinie 1025 auszudehnen, um festzustellen, ob die Summe der beiden Komponenten bei gleichlaufender Emission gleich der Summe der Komponenten bei entgegengesetzt laufender Emission ist. Allein die Schwierigkeiten bei dieser schwachen Linie sind so groß, daß wir vorläufig von diesem Experiment Abstand genommen haben.

(Eingegangen 8. Juni 1934.)

Röntgenographische Untersuchungen an Kalzium bei höheren Temperaturen. II.

Von L. Graf.

Mit Tafel V.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

In einer früheren Arbeit[1]) war versucht worden, durch Röntgenaufnahmen bei höheren Temperaturen eine strukturtheoretische Deutung für die auf den Eigenschaftskurven des Kalziums beobachteten Unregelmäßigkeiten[2]) zu geben. Dies war bis zu einem gewissen Grad gelungen: es konnte gezeigt werden, daß die bei etwa 340° C erfolgende starke Widerstandsänderung gepreßter Drähte durch die bei dieser Temperatur sehr rasch einsetzende Rekristallisation des Gefüges ausgelöst wird, während die bei etwa 450° auftretenden Eigenschaftsänderungen auf eine allotrope Umwandlung, d. h. auf eine Änderung der Kristallgittersymmetrie des Kalziums zurückzuführen sind. Es konnte jedoch keine Erklärung für den sonst kaum beobachteten außerordentlich hohen elektrischen Widerstandsunterschied von etwa 20 Proz. zwischen verformtem und rekristallisiertem Material gegeben werden; dieser ließ nur besonders starke Gitterstörungen in dem verformten Material vermuten, was auch durch die röntgenographischen Untersuchungen bestätigt und früher (l. c.) bereits besprochen worden ist. Die Ursache für diese Gitterstörungen war aber noch völlig unklar geblieben. Ferner waren Unsicherheiten über die Gitterstruktur der oberhalb 450° C beständigen sog. β-Phase entstanden, für die gleichzeitig von verschiedenen Seiten einerseits eine hexagonale dichteste Kugelpackung[1]), andererseits ein kubisch-raumzentrisches Gitter[2]) gefunden worden war. Eine einfache Klärung dieser Diskrepanz war nicht möglich: in beiden Fällen war die Auswertung der Röntgenogramme richtig erfolgt und die Kalziumproben zeigten nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur stets wieder das normale Kalziumgitter.

Die Untersuchungen sind daher fortgesetzt worden und ließen nun insbesondere dadurch eine eindeutige Klärung erhoffen, daß jetzt — nach Veröffentlichung der ersten Arbeit — von zwei interessierten Seiten außerordentlich reines Kalzium zur Verfügung gestellt worden war[3]), während zu den früheren Untersuchungen nur das handelsübliche Kalzium von Kahlbaum (Labor-Präparat) erhalten werden konnte. Eine Zusammenstellung sämtlicher *Ca*-Sorten findet sich in Tabelle I (s. S. 552).

1. Die Kristallstruktur des Kalziums oberhalb 450° C.

Außer den beiden reinen Sorten Kalzium stand noch eine weitere von F. Ebert[4]) zur Verfügung, ein Laborpräparat üblichen Reinheitsgrades. Debye-Scherrer-Aufnahmen von

1) L. Graf, Metallwirtsch. **12**, 649, 1933.
2) A. Schulze u. H. Schulte-Overberg, Metallwirtsch. **12**, 633, 1933.

1) F. Ebert, H. Hartmann u. H. Peisker, Zeitschr. f. anorg. Chem. **213**, 126, 1933.
2) L. Graf, l. c.
3) Vom Zentrallaboratorium der Bayrischen Stickstoffwerke (Prof. Dr. Franck) wurde uns eine Probe sublimierten Kalziums, von Herrn Dipl.-Ing. Kroll Proben fünfmal destillierten Kalziums in freundlicher Weise überlassen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.
4) Zur Klärung der Diskrepanz hatten Herr Prof. Dr. Ebert und der Verf. ihre Kalziumpräparate ausgetauscht, und wir möchten Herrn Prof. Ebert für sein Entgegenkommen bestens danken.

Tabelle I.

Zusammenstellung der in vorliegender Arbeit verwendeten Kalziumsorten.

Laufende Nummer	Herkunft	Herstellung bzw. Reinheitsgrad	Mechanische Beschaffenheit gepreßter Drähte	Ergebnisse der Röntgenaufnahmen oberhalb 450° C	Kristallstruktur
1	Kahlbaum I (frühere Lieferung)	Laborpräparate mit etwa 95,4 Proz. *Ca*,	Spröde	Nicht auswertbar, da außerordentlich grobkörnig	Hex.?
2	Kahlbaum II (spätere Lieferung)	1,7 Proz. *N* sowie *C*, *O* und Spuren von *Fe*, *Na* und *K*	Weich	Ein starkes, glattes Liniensystem, z. T. auch ein grobkörniges Liniensystem	Kub.-raumz. (hex.)
3	Anorg. Chem. Institut der Techn. Hochsch. Breslau	Älteres Laborpräparat der Fa. Kahlbaum	Spröde	Meist 2 Liniensysteme, glatt und grobkörnig	Kub.-raumz. und hex.
4	Zentrallaboratorium der Bayerischen Stickstoffwerke A. G.	Einmal sublimiert	Weich	Stets nur ein grobkörniges Liniensystem	Hex.
5	Dipl.-Ing. Kroll, Luxemburg	Fünfmaldestilliert	Weich		

diesem Kalzium (Nr. 3) sowie von dem Präparat (Nr. 2) von Kahlbaum mit etwa 95,4 Proz. *Ca*, 1,7 Proz. *N* sowie *C*, *O* und Spuren von *Fe*, *K* und *Na* wiesen bei Temperaturen oberhalb 450° vielfach zwei Linien- oder Ringsysteme auf, die sich deutlich voneinander unterscheiden ließen: nämlich ein sehr grobkörniges System, d. h. die Debye-Scherrer-Ringe waren in einzelne Punkte aufgelöst infolge Reflexion an größeren, wenig zahlreichen Kristallkörnern; und ein ziemlich feinkörniges, glattes System, welches daher von zahlreichen kleinen Kriställchen herrühren mußte (vgl. Abb. 1a). Diese beiden verschiedenen Ringsysteme können verschiedenen Kristallstrukturen zugeordnet werden: das grobkörnige System (Abb. 1c) einem hexagonalen Gitter mit den Konstanten $a = 3{,}94$ Å, $c = 6{,}46$ Å, $c/a = 1{,}64$; das feinkörnige (Abb. 1b) einem kub.-raumzentr. Gitter mit der Konstante $a = 4{,}43_4$ Å. Man erhält somit von ein und derselben Kalziumprobe auf einer Aufnahme oberhalb 450° zwei ganz verschiedene Kristallgitter zugleich, wovon das eine mit dem von F. Ebert, das andere mit dem von L. Graf oberhalb 450° C gefundenen identisch ist (vgl. Tabelle II).

Bei der hohen Reaktionsfähigkeit des Kalziums lag es nahe, eine der beiden beobachteten Strukturen mit dem Vorhandensein oberflächlicher Reaktionsprodukte auf den Proben zu erklären. In diesem Fall müßte dieselbe Kalziumprobe nach Abkühlen auf Zimmertemperatur ebenfalls zwei verschiedene Liniensysteme zeigen, nämlich die Linien des bei Zimmertemperatur beständigen kub.-flächenzentr. α-Gitters des Kalziums und die Linien des Reaktionsproduktes. Tatsächlich konnten auf gutbelichteten

Tabelle II.

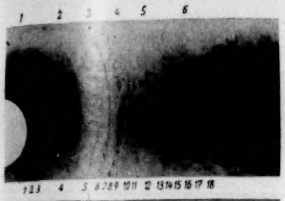
Auswertung eines Films von einer oberhalb 450° C aufgenommenen Probe mit beiden Liniensystemen (*Ca*-Sorte Nr. 3).

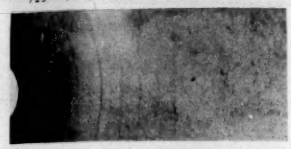
Laufende Nr.		Ringdurchmesser		$\sin^2\vartheta$		Indizes	
hexagonal (unten)	kubisch (oben)	hexagonal	kubisch	hexagonal	kubisch	hexagonal	kubisch
1	—	25,5	—	0,049	—	100	—
2	—	27,0	—	0,056	—	002	—
—	1	—	27,7	—	0,060	—	110
3	—	28,8	—	0,064	—	101	—
4	—	37,5	—	0,105	—	102	—
—	2	—	39,5	—	0,120	—	200
5	—	44,5	—	0,144	—	110	—
6	3	49,0	49,0	0,175	0,175	103	211
7	—	52,6	—	0,199	—	112 200	—
8	—	54,0	—	0,209	—	201	—
9	—	55,5	—	0,220	—	004	—
—	4	—	57,0	—	0,236	—	220
10	—	59,3	—	0,247	—	202	—
11	—	62,0	—	0,267	—	104	—
—	5	—	64,7	—	0,295	—	310
12	—	68,2	—	0,317	—	203	—
13	—	71,5	—	0,343	—	120	—
14	—	72,0	—	0,348	—	121	—
15	—	73,6	—	0,364	—	114	—
16	—	77,0	—	0,393	—	212 105	—
—	6	—	78,8	—	0,412	—	231
17	—	82,0	—	0,434	—	300	—
18	—	85,0	—	0,462	—	123	—

Gitterkonstante des hexagonalen Gitters: $a = 4{,}02$ Å, $c = 6{,}54$ Å, $c/a = 1{,}625$, $V/\text{Atom} = 45{,}7$ Å^3.

Gitterkonstante des kub.-raumzentr. Gitters: $a = 4{,}48$ Å, $V/\text{Atom} = 45{,}2$ Å^3.

Anmerkung: Diese Werte sind nicht korrigiert und daher zu hoch, vgl. die Angaben im Text.





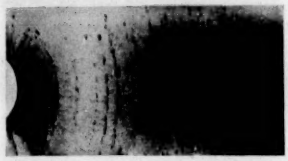


Abb. 1.

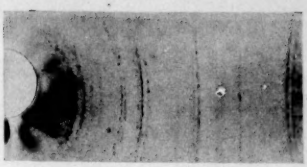
a) Aufnahme von *Ca*-Sorte Nr. 2 und 3 oberhalb 450° C. Zwei Liniensysteme, ein grobkörniges und ein feinkörniges.

b) Aufnahme von *Ca*-Sorte 2 oberhalb 450° C. Nur ein Liniensystem, das feinkörnige. Kub.-raumzentr. Gitter.

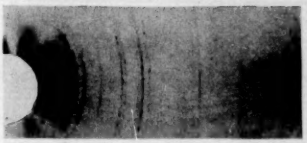
c) Aufnahme von *Ca*-Sorte Nr. 4 und 5 oberhalb 450° C. Nur ein Liniensystem, das grobkörnige. Hexagonale Gitter.

Abb. 3. Aufnahmen von *Ca* der Sorte 4 und 5.
a) bei Zimmertemperatur,
b) bei etwa 460° C, hexagonales Gitter,
c) nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur.

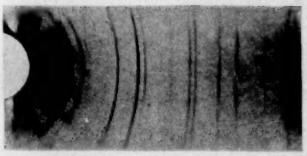
Abb. 4. Aufnahme von *Ca* der Sorte 2.
a) bei Zimmertemperatur,
b) bei etwa 470° C, kub.-raumzentr. Gitter,
c) nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur.



a) Aufnahme von *Ca*-Sorte 2 und 3 nach dem Abkühlen von 450° C auf Zimmertemperatur, stark belichtet. Neue Linien neben den Linien des kub.-flächenzentr. α-Gitters.



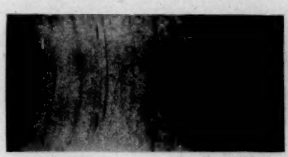
b) Aufnahme von *Ca*-Sorte 2 und 3 oder 4 und 5 bei 350° C. Dasselbe Liniensystem wie bei a.



c) Dasselbe Präparat wie bei a), aufgenommen bei Zimmertemperatur nach dem Abschaben der Oberfläche. Normales kub.-flächenzentr. α-Gitter.

d) Aufnahme von *Ca*-Sorte 4 und 5, nach Abkühlen von 450° C auf Zimmertemperatur; zeigt nur Linien des kub.-flächenzentr. α-Gitters.

Abb. 2.



a) Aufnahme eines bei etwa 300° C gepreßten *Ca*-Drahtes. Einige Linien des kub.-flächenzentr. (α)-Gitters fehlen fast völlig oder sind stark verbreitert.

b) Aufnahme eines bei Zimmertemperatur gepreßten *Ca*-Drahtes mit starker Textur. Alle Linien des kub.-flächenzentr. (α)-Gitters vorhanden, nur die äußersten Linien etwas verbreitert.

c) Aufnahme desselben *Ca*-Drahtes wie bei a) nach der Rekristallisation bei 300° C.

Abb. 7.

Kontrollaufnahmen bei Zimmertemperatur einige neue Linien festgestellt werden, so neben den (220) und (311) Linien (vgl. Abb. 2a mit 2c). Diese neuen Linien treten auch schon bei Aufnahmen bei 300–350° C (Abb. 2b) auf und bleiben zum Teil nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur erhalten (Abb. 2a), so daß erst nach Abschaben der Oberfläche des Präparats das Kalziumgitter allein wieder erschien (Abb. 2c). Dieser Befund konnte als Bestätigung für die Annahme aufgefaßt werden, daß bei den Aufnahmen bei höherer Temperatur trotz Heliumausspülung der Kammer und sehr gutem Vakuum ($\sim 10^{-4}$ mm *Hg*) eine gewisse Reaktion der *Ca*-Oberfläche eingetreten ist.

Die Lage dieser neuen, unterhalb 450° C beobachteten Linien stimmte jedoch in keiner Weise mit einem der beiden oberhalb 450° C festgestellten Liniensysteme überein (vgl. Aufnahme Abb. 2a und b mit 1b und c), so daß auch für das oberflächliche Reaktionsprodukt eine allotrope Umwandlung (Gittersymmetrieänderung) ungefähr bei derselben Temperatur, bei der auch die Umwandlung des reinen Kalziums erfolgt, angenommen werden mußte. Eine Entscheidung, welches Liniensystem, das hexagonale oder das kub.-raumzentr., dem *Ca* und welches dem Reaktionsprodukt zuzuschreiben war, war damit nicht möglich.

Wie läßt sich hier eine Entscheidung erreichen? Am einfachsten wäre ein Analogieschluß aus dem Vergleich mit den Gittersymmetrieänderungen bei allotropen Umwandlungen anderer Metalle. So tritt z. B. bei sämtlichen bei Zimmertemperatur hexagonalen Metallen mit einer allotropen Umwandlung, wie Cer, Kobalt und Thallium, bei höheren Temperaturen ein kubisch-flächenzentr. Gitter auf. Das Kalzium ist jedoch bis jetzt das einzige bei Zimmertemperatur kubisch-flächenzentr. Metall mit einer allotropen Umwandlung bei höherer Temperatur. Auch ein Vergleich der Atomvolumina in den beiden verschiedenen Gittertypen führt nicht weiter. Bei Zugrundelegung von je zwei *Ca*-Atomen in der Elementarzelle stimmen die Volumina bis auf weniger als 1 Proz. überein.

In der früheren Arbeit (l. c.) war nun die Entscheidung aus folgenden Gründen zugunsten des kub.-raumzentr. Gitters gefällt und dieses dem *Ca* oberhalb 450° C zugeschrieben worden: nach langwierigen Aufnahmeserien, bei denen die Aufnahmetechnik immer mehr vervollkommnet worden war, konnten mit der *Ca*-Sorte Nr. 2 einwandfreie Aufnahmen (sogar Drehkristallaufnahmen, vgl. die frühere Arbeit) erhalten werden, die nur ein Ringsystem zeigten, nämlich das glatte, kub.-raumzentr. (vgl. Aufnahme Abb. 1b); selten trat daneben noch der stärkste Interferenzring des grobkörnigen hexagonalen Systems auf. Da nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur auf Filmen langer Belichtungszeit ebenfalls einige neue, grobkörnige Linien zu beobachten waren, so waren diese und die oberhalb 450° C beobachteten grobkörnigen Ringe einem in geringer Menge noch auftretenden oberflächlichen Reaktionsprodukt zugeschrieben worden, das ebenfalls bei etwa 450° eine allotrope Umwandlung erfährt.

Zwar sind im allgemeinen die oberflächlichen Reaktionsprodukte sehr feinkörnig (feinkristallin) und zeigen daher besonders glatte, gleichmäßig geschwärzte Debye-Scherrer-Ringe (vgl. z. B. die Linien des außerdem noch auftretenden *CaO*). Doch sollen nach chemischen Untersuchungen[1]) die *Ca*-Kriställchen bei Stickstoffaufnahme in geringer Menge ihren Habitus behalten und nicht zerfallen, so daß man es hier mit einem noch unbekannten Subnitrit zu tun gehabt hätte, was durchaus im Bereich der Möglichkeit lag.

Für die späteren Versuche war nun außerordentlich reines Kalzium zur Verfügung gestellt worden, das zum Teil gegenüber den früheren Präparaten eine bemerkenswerte Reaktionsträgheit besaß. Überraschenderweise zeigten nun sämtliche Debye-Scherrer-Aufnahmen von *Ca*-Proben der Präparate Nr. 4 und 5 oberhalb 450° C nur grobkörnige, d. h. hexagonale Linien (vgl. Abb. 1c), unterhalb 450° bis etwa 300° C traten die neuen Linien, welche eine Reaktion vermuten ließen, ebenfalls auf (Abb. 2b), dagegen waren nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur nur noch die Linien des kub.-flächenzentr. Gitters vorhanden (Abb. 2d). Dieses Ergebnis läßt nur noch folgende Deutung zu: beide oberhalb 450° C bei den verschiedenen *Ca*-Sorten beobachteten Gittertypen (hexagonal und kub.-raumzentr.) sind dem *Ca* selbst zuzuschreiben, und das Auftreten der einen oder anderen Gittersymmetrie ist von irgendwelchen noch unbekannten Faktoren, wahrscheinlich vom Reinheitsgrad des *Ca*, abhängig.

Eine eindeutige Kontrolle dieses wichtigen Ergebnisses schien nur möglich durch Debye-Scherrer-Aufnahmen mit härterer, durchdringender Röntgenstrahlung als bisher; hierdurch wird ein störender Einfluß oberflächlicher Reaktionsprodukte u. dgl. infolge des beträchtlich größeren Eindringungsvermögens in das Präparat weitgehend ausgeschaltet. So wurde an Stelle der bisher verwendeten Kupferstrahlung ($\lambda_{K\alpha} = 1{,}54$ Å) die wesentlich härtere Molybdänstrahlung ($\lambda_{K\alpha} = 0{,}71$ Å) verwendet. Da infolge

1) Vgl. z. B. A. v. Antropoff u. E. German, Zeitschr. physik. Chem. (A) **137**, 209, 1928.

der kleinen Wellenlänge das Auflösungsvermögen der früher verwendeten Leißschen Debye-Scherrer-Kammer nicht mehr ausreichte, wurde für diese Versuche eine heizbare Kammer der Firma Siemens & Halske mit 85 mm Filmdurchmesser verwendet[1]). Zwar reichte das Auflösungsvermögen auch jetzt noch nicht für eine exakte Auswertung der Aufnahmen aus, doch ließ sich folgendes Ergebnis feststellen (vgl. Abb. 3 und 4).

a) Das reine Kalzium (Präparat Nr. 4 und 5) zeigte oberhalb 450° C ein grobkörniges Liniensystem, das auf Grund der näherungsweisen Berechnung sowie der Übereinstimmung seiner Linienstruktur mit der auf den früheren Aufnahmen mit Kupferstrahlung festgestellten, einem hexagonalen Gitter zuzuordnen ist (Abb. 3a, b, c).

b) Das weniger reine Kalzium (Präparat Nr. 1, 2 und 3) zeigte oberhalb 450° C ein völlig glattes Liniensystem, das eine direkte Auswertung zuließ und ein kub.-raumzentr. Gitter ergab (vgl. Abb. 4a, b, c).

Damit ist bewiesen, daß das *Ca* oberhalb 450° C in verschiedenen Gittertypen auftritt, jedenfalls in Abhängigkeit von Menge und Art der in ihm enthaltenen Verunreinigungen. Über die Größe des Einflusses dieser beiden Faktoren konnten leider in vorliegender Arbeit keine Untersuchungen mehr angestellt werden. Aus der Tatsache jedoch, daß bei manchen *Ca*-Präparaten oberhalb 450° C beide Gittertypen zugleich auftreten, ist zu schließen, daß wahrscheinlich von einem eng umgrenzten Gehalt an einer bestimmten Verunreinigung (Stickstoff?) das kub.-raumzentr. Gitter erscheint. Denn geringe Schwankungen von Kriställchen zu Kriställchen im Gehalt an einer bestimmten Verunreinigung sind wahrscheinlicher als große Allgemeinschwankungen des Gesamtreinheitsgrades. Vielleicht hat man es im Fall des Übergangs in das kub.-raumzentr. Gitter mit einem Einlagerungsmischkristall[2]) zu tun, d. h. schon bei Zimmertemperatur ist eine bestimmte Stickstoffmenge im *Ca* durch Einlagerung in die Gitterlücken gelöst, wodurch der Mechanismus der Umwandlung ein anderer wird bzw. eine andere Symmetrie angestrebt wird.

Was nun die verschiedenartige Struktur der Debye-Scherrer-Ringe betrifft (Grobkörnigkeit der hexagonalen, Feinkörnigkeit der kub.-raumzentr. Phase) und damit die verschiedenartige Beschaffenheit des Gefüges (grob- bzw. feinkristallin), so läßt sich dies in einfacher Weise durch den verschiedenen Mechanismus beim Übergang vom kub.-flächenzentr. Gitter in ein hexagonales bzw. in ein kub.-raumzentr. Gitter erklären. Wir setzen dabei voraus, daß die Umwandlung beim *Ca* genau so wie bei den meisten Metallen nicht durch Keimbildung und Kornwachstum, sondern durch homogene Verrückung (Schiebung und Gleitung) sämtlicher Atome eines kohärenten Gitterbereichs erfolgt[1]), wofür insbesondere die Nichtabschreckbarkeit der Umwandlung und ihre geringe Wärmetönung spricht. Wie nun die Untersuchungen an Thallium- und Kobalteinkristallen ergeben haben[2]), geht durch Schiebung und Gleitung der Atome beim Übergang von einem hexagonalen zu einem kub.-flächenzentr. Gitter und umgekehrt aus einem Kriställchen der alten Phase meist wieder nur eines, höchstens vier Kriställchen verschiedener Orientierung der neuen Phase hervor, während sich beim Übergang vom kub.-flächenzentr. zum kub.-raumzentr. Gitter ein Kriställchen in 24 solcher verschiedener Orientierung aufspalten kann[3]). Im ersten Fall (Übergang kub.-flächenzentr. zu hexagonal) bleibt daher das durch Rekristallisation grobkörnig gewordene Gefüge erhalten, während in letzterem (Übergang kub.-flächenzentr. zu kub.-raumzentr.) die vielfache Aufspaltung der einzelnen Kriställchen zu einer außerordentlichen Verfeinerung des groben Ausgangskorns und damit zu gleichmäßig geschwärzten glatten Debye-Ringen führt.

Das eingehende Studium dieser Umwandlungen an *Ca*-Einkristallen wird sicher noch manch allgemein wichtigen Einblick in die bei diesem Umwandlungsmechanismus stattfindenden Atombewegungen geben, die bis jetzt noch nicht völlig geklärt sind. Dazu kommt noch, daß im vorliegenden Fall bei diesem Übergang eine weitere Umwandlung, sozusagen ein stabiler Zwischenzustand[4]), durchlaufen wird, worauf im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird.

2. Die Ursache des hohen elektrischen Widerstands warm gepreßter Drähte: eine 2. allotrope Umwandlung bei 300° C.

Die vorhergehenden Untersuchungen haben erwiesen, daß irgendwelche störenden Reaktionen

1) Herrn Dir. Keinath u. Herrn Dr. Schmidt der Siemens & Halske A.G. wird für die freundliche Überlassung der Kammer auch an dieser Stelle bestens gedankt.

2) Vgl. hierzu R. Glocker, Materialprüfung mit R-Strahlen S. 280, 1927.

1) Vgl. hierzu U. Dehlinger u. L. Graf, Zeitschr. f. Phys. **64**, 359, 1930, u. U. Dehlinger, Erg. d. exakt. Naturw. **10**, 326, 1931.

2) U. Dehlinger, Metallwirtsch. **11**, 223, 1932, u. G. Wassermann, Metallwirtsch. **11**, 61, 1932.

3) G. Kurdjumow u. G. Sachs, Zeitschr. f. Phys. **64**, 325, 1930.

4) U. Dehlinger u. L. Graf, Zeitschr. f. Phys. l. c., u. U. Dehlinger, Erg. d. exakt. Naturw. l. c.

bzw. Reaktionsprodukte auf der Oberfläche der untersuchten *Ca*-Proben bei den Röntgenaufnahmen bis 500° C nicht oder nur in ganz geringem Maße auftreten (z. B. schwache *CaO*-Linien). Es ist somit das Erscheinen der neuen Linien [z. B. neben der (220)- und (311)-Linie; Abb. 2a und b] zwischen 300° und 450° C nicht auf irgendwelche sekundären Vorgänge auf der *Ca*-Oberfläche während der Aufnahme, sondern direkt auf Vorgänge im *Ca*-Gitter selbst zurückzuführen. Die meisten Linien des kub.-flächenzentr. Gitters bleiben hierbei in ihrer Lage erhalten, es erscheint jedoch vielfach eine zweite Linie daneben bzw. die Linien spalten sich nach rechts und links auf. Man hat es somit hier mit einem neuen Gitter wesentlich geringerer Symmetrie als das kub.-flächenzentr. α-Gitter zu tun. Eine Zusammenstellung der Linien der bei Zimmertemperatur beständigen (α)-Phase und der zwischen 300 und 450° C beständigen Phase mit den entsprechenden $\sin^2\vartheta$ findet sich in Tabelle III; Symmetrie und Größe der Elementarzelle der neuen Phase konnten jedoch noch nicht bestimmt werden. Sie ist jedenfalls nicht tetragonal, rhomboedrisch oder hexagonal, und auch Rechnungen unter Annahme größerer kubischer Zellen (ähnlich dem Mangantyp) haben bis jetzt zu keinem Ergebnis geführt.

Tabelle III.

Zusammenstellung der Debye-Ringe und der $\sin^2\vartheta$ von der bei Zimmertemperatur beständigen α-Phase und der zwischen etwa 300 bis 450° C beständigen Phase.

Laufende Nr.	$2R_k$ korr.		$\sin^2\vartheta$		Indizierung	
	α-Phase	β-Phase	α-Phase	β-Phase	α-Phase	β-Phase
1	27,2	27,2	0,057	0,057	111	—
2a	—	30,8	—	0,073	—	—
2	31,4	—	0,076	—	200	—
3	45,3	45,3	0,153	0,153	220	—
3a	—	46,6	—	0,164	—	—
4a	—	52,0	—	0,198	—	—
4	53,8	53,8	0,212	0,212	311	—
5a	—	56,0	—	0,228	—	—
5	56,3	56,3	0,230	0,230	222	—
6	66,0	—	0,306	—	400	—
6a	—	66,8	—	0,314	—	—
7a	—	71,5	—	0,354	—	—
7	73,0	73,0	0,368	0,368	313	—
8	75,2	75,2	0,384	0,384	024	—
9a	—	81,7	—	0,449	—	—
9	84,2	84,2	0,463	0,463	224	—
9b	—	84,8	—	0,476	—	—
10	90,4	90,4	0,518	0,518	333 115	—
11	108,1	108,1	0,671	0,671	531	—
12	110,2	110,2	0,690	0,690	600	—

Diese bei etwa 300° C stattfindende Umwandlung tritt bei allen *Ca*-Sorten in gleicher Weise auf; ein Einfluß des Reinheitsgrades machte sich nur in der Unterkühlbarkeit der Umwandlung bemerkbar, und zwar derart, daß bei den stärker verunreinigten Sorten Nr. 1–3 die neue Phase bis herab zu Zimmertemperatur beständig war (Abb. 2a). Durch mechanische Bearbeitung, z. B. Abschaben der Oberfläche, stellte sich sofort das α-Gitter wieder ein (Abb. 2c), ein Umstand, durch den die frühere Auffassung, daß man es hier mit einem oberflächlichen Reaktionsprodukt zu tun hätte, stark gestützt worden war. Proben von reinem *Ca* (Sorte 4 und 5) zeigen jedoch nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur selbst nach stärkster Belichtung des Films keine Linien der neuen Phase mehr (Abb. 2d).

Wird nun diese Umwandlung bei 300° C durch den Verlauf der Eigenschaftskurven des *Ca* in diesem Temperaturintervall bestätigt? Die früheren Untersuchungen von A. Schulze (l. c.) hatten auf zwei Eigenschaftskurven Besonderheiten gezeigt, für die seinerzeit eine klare Deutung nicht gegeben werden konnte: nämlich auf den Dilatometer- und den Widerstandstemperaturkurven. Die Dilatometerkurven (Abb. 5) zeigten beim Erhitzen fast immer einen nichtlinearen, unregelmäßigen Verlauf bis etwa 330° C, der Temperatur stark einsetzender Rekristallisation. Diese Unregelmäßigkeiten ließen

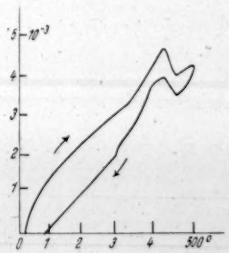


Abb. 5. Thermische Ausdehnung von *Ca* relativ gegen Pyros-Legierung (nach A. Schulze).

sich kaum mit inneren Spannungen u. dgl. erklären, da sie auch durch langes Tempern der Probestäbe bei 400° C nicht beseitigt werden konnten; auch beim Abkühlen trat bei etwa 300° C ein zwar kleiner, aber sehr scharf ausgeprägter Knick auf. Diese Unstetigkeit auf der Dilatometerkurve findet nun eine einfache Erklärung und gibt zugleich eine Bestätigung für die röntgenographisch gefundene Umwandlung. Beim Übergang von der α-Phase zu der zwischen 300 und 450° C stabilen Phase erfolgt eine Ausdehnung von etwa 0,2‰.

im Gegensatz zu der Umwandlung bei 450° C, bei der eine Kontraktion von etwa 0,8‰ auftritt.

Was nun den elektrischen Widerstand betrifft, so zeigen einige bei etwa 300° C gepreßten Drähte zwischen Zimmertemperatur und etwa 350° C ein besonders eigentümliches Verhalten. Ihr Widerstand ist bei Zimmertemperatur etwa 20 Proz. höher als der abgedrehter *Ca*-Stäbchen oder weicher Drähte und fällt erst bei etwa 350° C, d. h. bei der Rekristallisationstemperatur auf den normalen Wert zurück (vgl. Kurve a, Abb. 6), um nun stets reversibel nach Kurve b

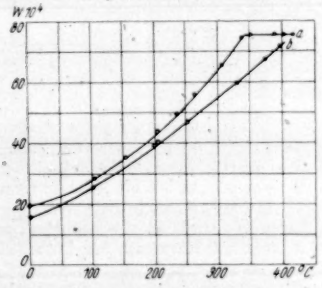


Abb. 6. Widerstandstemperaturkurve von bei etwa 300° C gepreßten *Ca*-Drähten; Kurve *a* vor der Rekristallisation; Kurve *b* nach der Rekristallisation.

(Abb. 6) wie weiche Drähte zu verlaufen. Der Zusammenhang des plötzlichen Abfalls des hohen Widerstands mit dem bei 350° erfolgenden raschen Einsetzen der Rekristallisation konnte bereits früher röntgenographisch festgestellt werden. Ferner ließ das Debye-Scherrer-Diagramm (Abb. 7a) auch erkennen, daß außerordentlich starke Störungen des Kristallgitters dieser Drähte vorliegen (vgl. Abb. 7a mit 2c oder 7c), welche allein den hohen Widerstand bedingen mußten. Die Ursache dieser Gitterstörungen konnte jedoch damals nicht aufgefunden werden. Sie ließen sich nicht mit der 100 prozentigen plastischen Verformung des Materials beim Pressen aus der Düse erklären, denn aus sehr engen Düsen bei Zimmertemperatur gepreßtes Material zeigte normalen Widerstand und normale Debye-Scherrer-Diagramme (vgl. Abb. 7b). Als letzte Möglichkeit für die Entstehung derartiger Gitterstörungen blieb noch, daß die Pressung der Drähte im Übergangsgebiet zwischen zwei Phasen stattgefunden hätte, was infolge der hohen Umwandlungstemperatur (450° C) früher jedoch nicht in Frage gekommen war. Das Vorhandensein einer weiteren allotropen Umwandlung bei 300° C macht diese Möglichkeit jedoch jetzt sehr wahrscheinlich, und ein Vergleich der Röntgenaufnahmen dieser Drähte mit Aufnahmen von β-Kalzium bestätigte diese Auffassung völlig (vgl. Abb. 7a und 2a und Tabelle IV). Die bei etwa 300° C gepreßten Drähte mit anormal hohem Widerstand zeigen fast dieselben Debye-Scherrer-Diagramme wie die

Tabelle IV.

Vergleich der Aufnahme eines bei 300° C gepreßten Drahtes (mit hohem elektrischen Widerstand) mit der Veränderung der Debye-Ringe bei der bei etwa 300° C auftretenden Umwandlung.

Indizes	Beschaffenheit der Linien von gepreßten Drähten	Veränderung der Linien bei der 300°-Umwandlung
111	Stark und scharf	Bleibt unverändert
200	Fehlt?	Linie verschiebt sich nach innen
220	Ziemlich schwach und unscharf	Verdoppelt sich
311	Ziemlich schwach Doppellinie?	Neue Linie neben 113, das unverändert bleibt
222	Stark	Bleibt unverändert
004	Mittel und scharf	Bleibt unverändert
313	Schwach und verbreitert	Wird stark geschwächt (verdoppelt sich?)
024	Stark, scharf	Bleibt unverändert
224	Schwach und verbreitert	Spaltet sich auf
333| 115|	Stark, scharf	Bleibt unverändert
440	Fehlt?	Spaltet sich auf
531	Stark, scharf	Bleibt unverändert
600	Schwach, verbreitert	Spaltet sich auf?

Phase oberhalb 300° C. Teilweise sind die Linien jedoch nicht scharf in Doppellinien aufgespalten, sondern sehr stark verbreitert oder fehlen gänzlich, woraus hervorgeht, daß sich das Gitter in einem Übergangszustand von der einen zur andern Phase befindet. Der hierdurch bedingte hohe elektrische Widerstand sinkt nach Beseitigung der Gitterstörungen durch Erhitzen auf Rekristallisationstemperatur auf seinen normalen Wert ab, und nun wird stets die normale Kurve b (Abb. 6) durchlaufen, auf der sich diese Umwandlung kaum bemerkbar macht, da der Widerstandsunterschied zwischen den beiden Phasen nur wenige Promille beträgt (~ 6‰).

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß von Kroll[1]) auch auf Abkühlungskurven bei sehr reinem Kalzium ein reproduzierbarer Haltepunkt bei etwa 300° C beobachtet wurde. Damit ist diese zweite allotrope Umwandlung des *Ca* bei 300° C nicht nur röntgenographisch, sondern auch durch das Verhalten verschiedener Eigenschaftskurven bei dieser Temperatur bestätigt und gesichert.

1) Nach brieflicher Mitteilung an Herrn Regierungsrat Dr. A. Schulze, PTR.

Zusammenfassung.

1. Die röntgenographische Untersuchung der bei etwa 450° C auftretenden Umwandlung an Kalzium verschiedenen Reinheitsgrades hat ergeben, daß die oberhalb 450° C beständige Phase in verschiedenen Gittertypen auftreten kann, nämlich entweder kub.-raumzentr. oder als hexagonale dichteste Kugelpackung; dies wird durch den verschiedenen Reinheitsgrad bedingt, wobei das reine Kalzium stets die hexagonal dichteste Kugelpackung aufweist.
2. Es konnte röntgenographisch noch eine zweite Umwandlung bei etwa 300° C festgestellt werden; der Gittertyp dieser zwischen 300 und 450° C beständigen Phase ließ sich jedoch noch nicht eindeutig bestimmen.
3. Das Vorhandensein der Umwandlung bei 300° C wird durch das Verhalten der Eigenschaftskurven in diesem Temperaturintervall bestätigt.
4. Der hohe Widerstand der bei 300° C gepreßten Drähte läßt sich auf Pressen im Zweiphasengebiet zurückführen, wodurch starke Gitterstörungen auftreten.
5. Eingehende Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften sehr reinen Kalziums insbesondere auch dieser zweiten Umwandlung bei 300° C sind von A. Schulze erneut durchgeführt worden. Hierbei hat sich ergeben, daß außerdem noch eine dritte Umwandlung bei etwa 218° C, allerdings nur in sehr reinem Kalzium existiert, weshalb eine laufende Bezeichnung der Phasen mit α, β, γ usw. in vorliegender Arbeit nicht durchgeführt wurde; leider konnte diese Umwandlung infolge besonderer Umstände röntgenographisch nicht mehr untersucht werden. Ein zusammenfassender Bericht wird demnächst an dieser Stelle von A. Schulze veröffentlicht werden.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft bin ich für die leihweise Überlassung der Röntgenapparatur zu Dank verpflichtet.

(Eingegangen 15. Juni 1934.)

Über Sensibilisierung von Phosphoren[1]).

Von S. Rothschild.

Die Maxima der Banden erregenden Absorption liegen für die meisten Phosphore im Gebiet kurzwelligen Lichtes, besonders im Ultraviolett. Es hat nun ein gewisses, auch praktisches Interesse, Phosphore für längerwelliges Licht zu sensibilisieren. Vanino und Zumbusch[2]) suchten eine Sensibilisierung dadurch zu erreichen, daß sie entsprechend dem in der Photographie üblichen Verfahren die fertigen Phosphore mit Farbstoffen wie Eosin anfärbten. Es war jedoch hierdurch keinerlei Beeinflussung der Erregbarkeit zu erzielen.

Wie die vorliegenden Untersuchungen zeigen, gelingt eine Sensibilisierung der Samariumphosphoreszenz bei Erdalkalisulfidphosphoren durch Zusatz geringer Mengen von Wismut. Während bei reinen Samariumphosphoren die Samariumphosphoreszenz nur durch kurzwelliges Ultraviolett zu intensiver Erregung gebracht werden kann, ist bei den Wismut-Samariumphosphoren die Samariumphosphoreszenz auch durch längerwelliges Ultraviolett (Glasultraviolett) und sogar durch ultraviolettfreies Licht zu intensivem Leuchten erregbar. Die sensibilisierende Wirkung des Wismuts ist im Leuchten

während der Erregung ebenso nachweisbar wie im Nachleuchten nach Aufhören der Erregung. Die obenstehende Figur zeigt eine Vergleichsaufnahme des Spektrums des Leuchtens eines *CaSSm*-Phosphors und eines *CaSSmBi*-Phosphors. Die beiden Phosphore wurden hinter Glas mit einer Leitzschen Bogenlampe mit Schwarzglasfilter bestrahlt und während der Erregung das Spektrum aufgenommen. Nach dreiviertelstündiger Belichtung zeigte die obere wismutfreie Probe keinerlei Einwirkung, während bei der unteren wismuthaltigen Probe deutlich die charakteristischen Doppellinien des Samariumspektrums zu sehen sind[1]).

Die Darstellung der Samarium-Wismut-Mischphosphore geschah nach folgendem Verfahren: 4 g CaO, 0,4 g Li_2CO_3 und 0,25 g Na_2SO_4 wurden mit einem Gemisch von 0,15 ccm einer 0,14prozentigen Lösung von Wismutnitrat in angesäuertem Wasser und 2 ccm einer 0,2prozentigen Lösung von Samariumnitrat in Wasser verrieben. Das vorher getrocknete Gemisch wurde mit 2,3 g Schwefel vermengt, in einen Porzellantiegel gefüllt und im elektrischen Ofen bei 850° 35 Minuten geglüht. Auf ähnliche Weise wurden auch *SrS*- und *BaS*-Phosphore gewonnen.

Der nach dieser Vorschrift hergestellte *CaSBiSm*-Phosphor enthält, wenn man von

1) S. Rothschild, Naturwiss. **20**, 850, 1932 (vorläufige Mitteilung).
2) E. Zumbusch, Diss. München 1911.

1) Die Anfertigung der Spektralaufnahmen verdanke ich dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Dr. S. Rösch in Firma Leitz, Wetzlar.

Verdampfungsverlusten absieht, pro Gramm 0,000013 g *Bi* und 0,0002 g *Sm*[1]). Der Sensibilisierungseffekt ist jedoch schon bei der bedeutend niedrigeren *Bi*-Konzentration von 0,0000003 g *Bi* auf 1 g Phosphor deutlich feststellbar, wobei diese Menge noch nicht die untere Grenze darstellen dürfte. Auch die *Sm*-Konzentration kann niedriger sein als bei dem angegebenen Beispiel. Schon 0,000004 g *Sm* ergeben eine sehr deutliche Wirkung. Mit zunehmender *Bi*-Konzentration nimmt zunächst auch die Intensität des *Sm*-Leuchtens zu, bei höheren *Bi*-Konzentrationen, z. B. 0,0002 g *Bi*, wird der Effekt jedoch schwächer, und das *Bi*-Leuchten überwiegt. Allgemein konnte bei den *BiSm*-Mischphosphoren festgestellt werden, daß das *Bi*-Leuchten wesentlich schwächer ist als bei reinen *Bi*-Phosphoren gleicher Konzentration.

Es wurde nun untersucht, ob auch durch andere Metalle als *Bi* eine Sensibilisierung zu erzielen sei. Zunächst wurden mit *Cu* Versuche angestellt, da ja *Cu* nach *Bi* in Erdalkalisulfidphosphoren als Fremdmetallzusatz sehr wirksam ist. Es gelang jedoch nicht, durch *Cu*-Zusatz eine Sensibilisierungswirkung zu erhalten; es wurde im Gegenteil durch den Zusatz von *Cu* das *Sm*-Leuchten eher geschwächt. Ebenso erwiesen sich *Pb* und *Mn* als ungeeignet.

Weiterhin wurden Phosphore hergestellt, die an Stelle von Samarium Praseodym enthielten. Es war jedoch hier nicht möglich, durch den Wismutzusatz eine Sensibilisierung zu erzielen. Es ergab sich lediglich eine sehr bedeutende Schwächung der Intensität des *Bi*-Leuchtens bei Gegenwart von Praseodym. Von seltenen Erden wurde ferner noch Neodym untersucht. Hier konnte durch Zusatz von *Bi* zu *CaSNd*-Phosphoren deutlich eine Veränderung festgestellt werden. Bei einer Erregung entsprechend der bei den *Sm*-Phosphoren angewandten erschien das *Bi*-Leuchten stark geschwächt, während daneben ein rötlichgelbes Leuchten auftrat. Nach den Untersuchungen Tomascheks[2]) leuchtet Neodym in *CaS* grün. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß das durch den *Bi*-Zusatz erzeugte rötlichgelbe Leuchten nicht dem *Nd* zukommt, sondern einer Verunreinigung des *Nd* durch *Sm*, wobei es sich allerdings nur um äußerst geringe Spuren handeln kann[3]). Die Entscheidung hierüber werden Spektralaufnahmen ergeben.

1) Die normale Konzentration eines *CaSBi*-Phosphors ist 0,00024 g *Bi* auf 1 g Sulfid, eines *CaSSm*-Phosphors 0,0003 g *Sm* auf 1 g Sulfid.

2) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **75**, 140, 1924.

3) Die für die Untersuchung angewandten Präparate wurden von der Firma Schering-Kahlbaum bezogen. Nach Mitteilung der Firma wurden die Salze durch sorgfältige wiederholte Kristallisation über die Doppelsalze rein dargestellt; von einem *Sm*-Gehalt der *Nd*-Salze ist der Firma nichts bekannt.

Mit Sicherheit konnte somit bisher eine Sensibilisierung nur bei *Sm*-Phosphoren durch *Bi*-Zusatz erzielt werden. Die Wirkung des *Bi* auf das *Sm* stellt einen Sonderfall dar, der von den bisher bei Phosphoren mit gemischten Metallzusätzen beobachteten Erscheinungen abweicht. In fast allen bisherigen Untersuchungen von Phosphoren mit gemischten Metallzusätzen wurde gefunden, daß sich die beiden Metalle in ihrer Leuchtwirkung mehr oder weniger gegenseitig beeinträchtigen. So fanden Lenard und Hausser[1]), daß schon durch Zusatz von 0,000006 g Eisen zu 1 g eines *CaSBi*-Phosphors dessen Lichtsumme um ein Drittel verringert wird. Ähnlich wie Eisen wirken auch Nickel und Kobalt[2]). Viel weniger wird die Phosphoreszenz des *Bi* in *CaS* behindert durch Gegenwart von *Cu*. Nach Lenard und Hausser[3]) bleibt noch ein Zusatz von 0,00002 g *Cu* auf 1 g Phosphor ohne jede Wirkung auf die Lichtsumme, erst die zehnfache Menge *Cu* hat einen deutlich vermindernden Einfluß. Die *Cu*-Phosphoreszenz wird dagegen in *CaS* bereits durch geringe Mengen *Bi* unterdrückt[4]), während die *Mn*-Phosphoreszenz auch durch hohe Konzentrationen *Bi* nicht behindert wird. Bei *CuMn*-Mischphosphoren tritt bei niedriger Konzentration das Leuchten beider Metalle nebeneinander auf, bei hoher *Mn*-Konzentration wird das *Cu*-Leuchten vollständig unterdrückt[5]). Die Phosphoreszenz des *Fe* wird schon durch geringste Spuren von *Cu* vernichtet[6]). Die gegenseitige Beeinflussung von seltenen Erden hat Urbain[7]) bei *CaO*-Phosphoren untersucht. Auch hier zeigen sich ähnliche Erscheinungen. So unterdrückt *Sm* bei *SmPr*-Mischphosphoren mit hoher *Sm*-Konzentration das *Pr*-Leuchten fast ganz. Bei *NdCaO*-Phosphoren wird schon durch geringste Mengen *Sm* die *Nd*-Phosphoreszenz vollständig beseitigt[8]). Damit erscheint auch die Annahme begründet, daß das in der vorliegenden Untersuchung beobachtete gelblichrote Leuchten eines *NdBi*-Mischphosphors auf *Sm*-Spuren zurückgeht.

Im Gegensatz zu den genannten Fällen, bei denen eine Schwächung des Leuchtens bei Zusatz

1) Lenard u. Hausser, Absolute Messung, Heidelberger Akad., S. 25, 1913.

2) M. Curie u. J. Saddy, Compt. rend. **194**, 2040, 1932.

3) Lenard u. Hausser, a. a. O. S. 24.

4) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. **15**, 657, 1904.

5) J. Hirsch, Diss. Heidelberg 1912, S. 46; F. Schmidt, Ann. d. Phys. **74**, 369, 1924.

6) O. Schellenberg, Ann. d. Phys. **87**, 689, 1928.

7) G. Urbain, Ann. d. Chim. (8) **18**, 350, 1909.

8) P. Pringsheim, Phosphoreszenz und Fluoreszenz, S. 270 (Berlin 1928).

eines zweiten Metalls eintritt, fand Tomaschek[1]), daß bei *SrSSm*-Phosphoren durch Zusatz von Gadolinium das *Sm*-Leuchten verstärkt wird. Zur Deutung dieses Vorganges nimmt Tomaschek Selbsterregung an. Danach ist die Verstärkung der *Sm*-Phosphoreszenz darauf zurückzuführen, daß die im Ultraviolett liegende Emission des *Gd* erregend auf die *Sm*-Zentren einwirkt. Denn das sehr leicht anklingende d_3-Maximum der Erregungsverteilung der *Sm*-Phosphoreszenz fällt teilweise mit der Emission der *Gd*-Gruppe zusammen. Auch bei der sensibilisierenden Wirkung des *Bi*-Zusatzes auf die *Sm*-Phosphoreszenz könnte man zunächst an Selbsterregung denken. Der Effekt wäre danach dadurch zu erklären, daß das *Bi*-Leuchten auf die *Sm*-Zentren erregend wirke. Die Verhältnisse liegen jedoch bei *SmBi*-Mischphosphoren anders als bei den *SmGd*-Mischphosphoren. Denn bei den *SmBi*-Mischphosphoren ist kein derart günstiges Zusammenfallen der Emission des *Bi* mit Banden erregender Absorption vorhanden wie bei den *GdSm*-Phosphoren. Die Emission des *Bi* in *CaS* setzt bei Zimmertemperatur ungefähr bei 420 $\mu\mu$ ein, das Maximum liegt bei 460 $\mu\mu$[2]). Die Maxima der erregenden Absorption für *CaSSm* liegen aber nach Tomaschek[3]) bei $d_1 = 420$, $d_2 = 350$, $d_3 = 290$, wobei d_3 am stärksten ist, d_2 und namentlich d_1 im allgemeinen aber sehr schwach sind. Gerade in dem Gebiet, wo sich die Emission des *Bi* und die erregende Absorption für *Sm* überschneiden, ist somit sowohl die Emission des *Bi* wie auch die erregende Absorption des *Sm* besonders gering. Ähnlich liegen die Dinge bei den *SrS*-Phosphoren. Noch bezeichnender ist das Bild bei den *BaS*-Phosphoren, deren Emission sich von etwa 500 mμ bis über 600 mμ erstreckt, während die erregende Absorption für *Sm* folgende Werte hat: $d_1 = 435$, $d_2 = 355$, $d_3 = 278$, wobei d_2 am stärksten ist. Für eine Selbsterregung im erwähnten Sinne sind somit die Bedingungen bei den *SmBi*-Phosphoren sehr ungünstig. Es erscheint in diesem Zusammenhang auch von Interesse, daß bei einem mechanischen Gemisch fertiger *Sm*- und *Bi*-Phosphore die Sensibilisierungswirkung nicht eintritt. Diese ist nur dann zu beobachten, wenn schon vor dem Glühen das *Bi* zugesetzt wird. Für das Zustandekommen des Effekts dürfte somit eine möglichst innige Zusammenlagerung des *Bi* und *Sm* erforderlich sein, wie sie eben durch den Präparationsprozeß eintritt. Diese Voraussetzung wird auch gerade von der Kombination *Bi*-*Sm* besonders gut erfüllt, da *Bi*- und *Sm*-Verbindungen große Neigung zur Bildung von Mischkristallen zeigen[1]), was für die sonstigen, vorher genannten Metallkombinationen nicht zutrifft.

Eine andere Deutungsmöglichkeit als die der Selbsterregung ergibt sich aus den neueren, besonders von Tomaschek[2]) entwickelten Vorstellungen über den Phosphoreszenzvorgang. Nach Tomaschek erfolgt die Abspaltung der Elektronen bei der Erregung der Phosphore nicht wie in der ursprünglichen Lenardschen Vorstellung vom Fremdmetallatom, z. B. *Bi*, sondern vom Zentrenmolekül des Grundmaterials. Ferner erfolgt die Emission nicht vom Metallatom allein, sondern vom Molekül der Fremdmetallverbindung, die sich entsprechend den Präparationsbedingungen gebildet hat, z. B. Bi_2S_3, und die in Form einer Anlagerungsverbindung an das Zentrenmolekül chemisch gebunden ist[3]). Für die Erregung des Phosphors ist die Gegenwart der Fremdmetallverbindung insofern von Bedeutung, als durch deren Anlagerung an das Zentrenmolekül, dessen Felder aufgelockert und so längerwelliger lichtelektrischer Wirkung zugänglich werden. Tomaschek[4]) weist noch besonders darauf hin, daß weder das Zentrenmolekül noch die Fremdmetallverbindung an und für sich von vornherein absorptions- bzw. leuchtfähig sind, sondern daß erst die chemische Aneinanderlagerung beider das Zentrenmolekül für die langen Wellen der Dauererregungsverteilung lichtempfindlich und die Fremdmetallverbindung leuchtfähig macht. Die Übertragung der in den Zentrenmolekülen absorbierten und aufgespeicherten Energie auf die als Leuchtstoff wirkende Fremdmetallverbindung erfolgt nach Tomaschek[5]) dann in der Weise, daß bei infolge der Wärmebewegung stattfindenden Zusammenstößen eines angeregten Zentrumsatoms und des Leuchtstoffs dieser angeregt werden und das für ihn charakteristische Spektrum emittieren kann.

Die sensibilisierende Wirkung des *Bi* in *Sm*-Phosphoren wäre danach so zu verstehen, daß bei der Präparation des Phosphors Doppelsalze

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **75**, 142, 1924.

2) Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Physik **23**, 1. Teil; S. 33.

3) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **75**, 121, 1924.

1) Gmelin u. Kraut, Handb. d. anorg. Chem., 7. Aufl., Bd. 6, Abt. 1, S. 589.

2) R. Tomaschek, Über den Phosphoreszenzvorgang, Sitzungsber. Marburg **63**, 119, 1929.

3) Nach R. Schenck entsteht z. B. aus $Bi_2S_3 + SrS$ die Komplexverbindung $Sr(Bi_2S_4)$. R. Schenk u. H. Pardun, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **211**, 209, 1933; R. Schenck, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **211**, 303, 1933.

4) R. Tomaschek, Über den Phosphoreszenzvorgang, a. a. O., S. 124.

5) R. Tomaschek, a. a. O., S. 124.

von *Bi* und *Sm* an das Zentrenmolekül angelagert werden, wodurch das Zentrenmolekül längerwelliger lichtelektrischer Erregung zugänglich wird als bei alleiniger Anlagerung von *Sm*. Die Anregungsenergie kann dann durch „Stöße zweiter Art" sowohl auf den *Bi*-Leuchtkomplex wie auf den *Sm*-Leuchtkomplex übertragen werden.

Eine ähnliche Erklärung geben Curie und Saddy[1]) für die störende Wirkung der Metalle der Eisengruppe auf die Phosphoreszenz, z. B. von *Cu* in *ZnS*. Danach beruht diese nicht darauf, daß das Kupfer von Eisen aus den Leuchtzentren verdrängt wird. Curie und Saddy nehmen vielmehr an, daß die von den Zentrenmolekülen aufgenommene Energie durch Stöße zweiter Art statt auf das *Cu* z. T. auf *Fe* übertragen werden kann. Da das *Fe* unter den gegebenen Bedingungen nicht leuchtfähig ist, macht sich diese Energieübertragung lediglich in der Schwächung des *Cu*-Leuchtens bemerkbar[2]).

Bei den vorstehend entwickelten Vorstellungen wurde angenommen, daß der *Sm*-Leuchtkomplex seine Energie aus dem Grundmaterial empfängt. Es erscheint jedoch nicht ausgeschlossen, daß statt dessen eine Übertragung von Energie des *Bi*-Leuchtkomplexes auf den *Sm*-Leuchtkomplex stattfindet. Dabei kommt jedoch eine optische Energieübertragung durch Zustrahlung von Energie von Molekül zu Molekül, wie bei der Betrachtung der Möglichkeit einer Selbsterregung ausgeführt wurde, kaum in Betracht. Denn die Energieübertragung findet mit großer Intensität auch statt in Gebieten, wo keine optische Absorption mehr vorhanden ist. Diese bei einer optischen Deutung des Vorganges auftretenden Schwierigkeiten kommen in Wegfall, wenn man die Erscheinung als quantenmechanisches Resonanzphänomen deutet, wie dies von Kallmann und London[3]) bei ähnlichen Erscheinungen ausgeführt wurde. Zur quantenmechanischen Resonanz sind nach Kallmann und London starke Wechselfelder nötig, wie sie auftreten, wenn man in unmittelbare Nähe einer atomaren Lichtquelle einen atomaren Resonator bringt. Da *Bi* und *Sm*, wie erwähnt, Doppelsalze bilden, sind die Voraussetzungen für eine große Annäherung des *Bi* an den *Sm*-Leuchtkomplex besonders günstig.

Eine direkte Energieübertragung vom *Bi* auf das *Sm* müßte übrigens angenommen werden, falls der Sensibilisierungseffekt nicht nur im Dauerleuchten, sondern auch im Momentanleuchten auftritt. Denn beim Momentanleuchten handelt es sich um reine Fluoreszenz des Leuchtkomplexes, bei der eine mit lichtelektrischen Vorgängen verknüpfte Energieübertragung aus dem Grundmaterial nicht stattfindet. Aus der hier mitgeteilten Beobachtung des während der Erregung vorhandenen Leuchtens sind Schlüsse auf das Momentanleuchten nicht ohne weiteres angängig, da hier das während der Erregung auftretende Leuchten wohl zum größten Teil aus Phosphoreszenzen sehr kurzer Dauer besteht[1]). Die Untersuchungen werden daher in dieser Richtung weiter fortgesetzt, ferner werden auch weitere Versuche über Sensibilisierung andersartiger Phosphore durchgeführt werden.

1) M. Curie u. J. Saddy, Compt. rend. **194**, 2040, 1932.

2) Auch Wolf u. Riehl nehmen an, daß der störende Einfluß von Verunreinigungen auf derartigen Energieübertragungen beruht, analog der Auslöschung der Fluoreszenz eines Gases durch Beimischung fremder Gase. Ann. d. Phys. (5), **17**, 583, 1933.

3) Kallmann u. London, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **2**, 207, 1929.

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. (4) **84**, 364, 1927.

(Eingegangen 30. Mai 1934.)

Probleme des flüssigen Zustandes.

Von H. Kudar.

Die physikalische Deutung der Tatsache, daß mehrere kondensierte Zustände existieren, ist bekanntlich mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden. Insbesondere der Schmelzvorgang wäre mit Hilfe von einfachen Anschauungen kaum zu erklären. Dieses Problem wurde seit der Zeit der klassischen Physik kaum berührt. Die grundlegende, prinzipielle Schwierigkeit, die eine richtige Theorie des Schmelzens zu überwinden hat, kann man so formulieren:

Die Gitterstruktur eines festen Körpers wird bei Erhöhung der Temperatur höchstens in geringem Grade aufgelockert, der auffällige „Zusammenbruch" des Gitters erfolgt sprunghaft bei der Schmelztemperatur. Im Sinne der klassischen Physik würde man nur eine in der Temperaturabhängigkeit stetige Erweichung und Verflüssigung verständlich finden, aber keineswegs den empirischen Schmelzvorgang. Dieses Paradoxon reduziert sich aber auf die stillschweigende Annahme, daß die intermolekularen Kräfte des flüssigen Zustandes mit denen des kristallinischen Zustandes identisch sein sollten. Verschiedene Eigenschaften der Flüssigkeiten lassen dagegen die Vermutung gelten, daß die van der Waalsschen Kräfte zwischen Flüssigkeitsmolekülen ganz anders sein müssen als im

1) R. O. Herzog u. H. Kudar, Zeitschr. f. Phys. **83**, 28, 1933; Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **167**, 329, 1933.

Kristallgitter. Hierbei dürfte es genügen, darauf hinzuweisen, daß für eine geringe Konzentration von Molekülen in der Flüssigkeit gaskinetische Gesetze gelten, und daß die gaskinetische und hydrodynamische Beschreibung sich sogar auf die Gesamtheit der Flüssigkeitsmoleküle anwenden läßt. Durch die Möglichkeit, die kinetischen und mechanischen Eigenschaften der Flüssigkeit ohne explizite Berücksichtigung der intermolekularen Kräfte beschreiben zu können[1]), erhält man den Eindruck, daß die intermolekularen Kräfte beim Schmelzen eine erhebliche qualitative Änderung erleiden müssen.

Beim Schmelzen tritt auch eine Wärmetönung auf, deren Rolle ebenfalls ungeklärt erscheint. Es gibt zwar eine Anschauung, wonach die Schmelzwärme nichts anderes zu tun hätte als die beim Schmelzen ohne Temperaturänderung auftretende Volumvergrößerung — d. h. eine Erhöhung der intermolekularen potentiellen Energie — zu besorgen, doch enthält auch diese zu einfache Denkweise innere Widersprüche. Es ist nämlich kaum denkbar, daß das intermolekulare Potential bei unveränderter kinetischer Energie erhöht wird, wenn die potentielle Energie, als Funktion der Koordinaten der Moleküle betrachtet, bei einem solchen Vorgang unverändert bleiben sollte. Auch die Annahme, der feste und der flüssige Zustand wären durch Potentialberge voneinander getrennt, würde gar nichts verständlicher machen können, zudem sind beide Zustände etwa mit demselben spezifischen Volumen (Unterkühlung) existenzfähig.

Das Ziel dieser Arbeit ist, auf eine Möglichkeit hinzuweisen, die in der Quantenmechanik und Statistik liegt und mit der Alternative flüssig–fest zusammenhängen mag. Es werden insbesondere folgende physikalische Erscheinungen diskutiert: der Schmelzvorgang, d. h. die Bedeutung der Schmelztemperatur und Schmelzwärme, die Temperaturabhängigkeit der Fluidität und die thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten, schließlich noch die Selbstdiffusion und Leitfähigkeit fester Elektrolyte.

Alle die genannten Probleme dürften ihre Lösung aus derselben Quelle erhalten, falls die folgende Überlegung im wesentlichen richtig ist.

Beginnen wir damit, daß die Gitterstruktur durch die eindeutigen van der Waalsschen Kräfte der im elektronischen Grundzustand befindlichen Moleküle (bzw. Atome, Ionen) entsteht. Daran ist nicht zu zweifeln, aber wir stellen sofort die Frage, ob auch im flüssigen Zustand noch dieselben Molekularkräfte walten? — Diese Frage beantworten wir negativ aus den folgenden Gründen:

Die gitterartige Zusammenlagerung der Moleküle im Elektronengrundzustand ist nicht die einzige Möglichkeit zur Bildung eines kondensierten Zustandes. Eine andere Möglichkeit ergibt sich daraus, daß ein Haufen Moleküle immer eine vom Volumen und von der Temperatur abhängige thermische Anregung besitzen muß, im Sinne der Quantenstatistik. Beim Gas erscheint so die (bei Zimmertemperatur allerdings geringe) thermische Anregung höherer Elektronenniveaus. Beim kristallinischen Körper wäre eine thermische Anregung von Elektronenenergie im Prinzip ebenfalls denkbar, sie dürfte sich aber im wesentlichen auf die Gebiete beschränken, wo das Gitter endet, also an den Kanten und Oberflächen; für das Gitterinnere soll dagegen der elektronische Grundzustand im allgemeinen ohne Ausnahme gelten. (Welcher Art die angeregten Elektronenzustände der Grenzmoleküle sein können, steht hier nicht zur Diskussion; jedenfalls spielen sie in den energetischen Beziehungen keine Rolle.)

Betrachten wir ein Gas, bestehend aus einer großen Zahl von Molekülen, in einem Volumen eingeschlossen. Die Wahrscheinlichkeit angeregter Elektronenzustände bei einer gegebenen Temperatur hängt vom Volumen ab. Mit abnehmendem Volumen werden die Elektronenniveaus deformiert, das Termsystem verliert jede Ähnlichkeit zum diskreten Spektrum des ungestörten isolierten Moleküls. Es fragt sich dann, wie das Termsystem bei fortschreitender Kondensation aussieht und wie die mittlere thermische Anregung vom Volumen abhängig ist. Das quantenmechanische Problem der Flüssigkeit wird also folgendermaßen formuliert: Eine große Anzahl Moleküle sind in einem etwa der empirischen Dichte der Flüssigkeiten entsprechenden Volumen enthalten. Es soll das für diese dichte Packung gültige Elektronentermsystem ermittelt werden; dann ergibt sich die mittlere thermische Anregung bei den in Frage kommenden Temperaturen. Bekanntlich ist die thermische Elektronenanregung von Gasmolekülen bei gewöhnlichen Temperaturen sehr gering; das Termsystem einer dichten Packung ist noch nicht näher untersucht worden, der entsprechende thermische Mittelwert ist also theoretisch nicht ermittelt. Um aber weiterzukommen, bevor solche Rechnungen durchgeführt sind, möchten wir vermuten, daß die mittlere thermische Anregung für die kondensierte Packung größer erscheint als für den Dampf bei derselben Temperatur. Wir wollen die Differenz zwischen dem thermischen Mittelwert der Elektronenniveaus und dem Grundniveau als Fluiditätswärme bezeichnen; sie soll im wesentlichen die Schmelzwärme angeben und somit eine andere Größenordnung

1) Anmerkung 1, Sp. 2, S. 560.

erreichen als die thermische Anregung des Dampfes. In der Erwartung, daß die quantitative Begründung hierfür erfolgen wird, können wir den charakteristischen Unterschied zwischen Kristallgitter einerseits und flüssigem bzw. amorphglasartigem Zustand andererseits folgendermaßen erklären: Beim absoluten Nullpunkt existiert ein eingefrorenes Gitter, es besteht aber die Alternative, daß bei Temperaturerhöhung die Gitterstruktur entweder erhalten bleibt oder zerstört wird. Im ersten Fall bleiben die inneren Moleküle des Gitters im Elektronengrundzustand, im zweiten würde mit zunehmender Temperatur eine fortschreitende Anregung des Termsystems der kondensierten Packung auftreten und statt eines Kristalls ein amorphes Gebilde erscheinen. Amorph deshalb, weil zur Gitterbildung wohldefinierte eindeutige van der Waalssche Kräfte nötig sind, solche sind aber nur dann garantiert, wenn der Elektronenzustand der Moleküle eindeutig ist (Grundniveau). Treten aber auch die höheren Elektronenterme der kondensierten Packung auf, so wird der Zustand der einzelnen Moleküle durch eine Linearkombination charakterisiert, wodurch die Eindeutigkeit der Molekularkräfte verlorengeht; die Gitterbildung ist dann nicht mehr möglich, und bei höherer Temperatur erscheint die fast freie Kinetik der Flüssigkeit. Bei tieferen Temperaturen ist aber die Gitterstruktur bevorzugt, da diese energetisch tiefer liegt als der mit der Anregbarkeit aller Moleküle verbundene amorphe Zustand. (Wie gesagt, die Anregbarkeit der Gittermoleküle muß sich im allgemeinen auf die Peripherie beschränken.) Jedoch kann diese Alternative in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunktes noch wenig ausgeprägt sein, so daß der Schmelzvorgang bei einer Substanz mit tiefem Siedepunkt eventuell nicht ganz klar zum Vorschein kommen könnte (Helium?) [1].

Bei höheren Temperaturen würde die thermische Anregung des amorphen Zustandes schon eine bedeutend größere Energiezufuhr verlangen als der gesamte Wärmeinhalt des Gitters. Erst beim Schmelzpunkt wird ein günstiges Verhältnis zwischen molekularer Bewegungsenergie und Anregungsenergie des amorphen Zustandes erreicht. Das Schmelzen beginnt, wenn sich alle Moleküle kraft ihrer kinetischen Energie im obigen Sinne gegenseitig anregen können, und zwar mit einer Häufigkeit, die die endliche Lebensdauer der angeregten Elektronenniveaus kompensieren kann. (Bei einatomigen und manchen mehratomigen Flüssigkeiten hat man gefunden, daß die Schmelzwärme $\sim kT_0$ ist [T_0 = Schmelztemperatur], d. h. eine mit der kinetischen Energie vergleichbare Größe.) Die Moleküle nehmen also die als Fluiditätswärme bezeichnete Energie auf, sie befinden sich nicht mehr alle im Elektronengrundzustand, womit auch die Eindeutigkeit der van der Waalsschen Kräfte aufhört und das Gitter zusammenbricht.

Nehmen wir vorübergehend an, daß die Fluiditätswärme, die beim Schmelzpunkt bis auf sekundäre Effekte die Schmelzwärme selbst ist, in einem Temperaturbereich keine große Temperaturabhängigkeit zeigt. In diesem Temperaturintervall gilt also dieselbe thermische Anregung, mit anderen Worten besteht dasselbe Gleichgewicht zwischen Häufigkeit und Lebensdauer der Anregungen. Daraus folgt, daß auch die Anregungshäufigkeit nahezu temperaturunabhängig sein soll. Häufigkeit der Anregungen ist aber nichts anderes als die Zahl der aktivierenden Stöße zwischen den gasartig beweglichen Flüssigkeitsmolekülen. Die Aktivierung der Fluiditätswärme erfolgt auf Kosten der kinetischen Energie, wobei die Wahrscheinlichkeit der Aktivierung proportional

$$\frac{\text{Zahl aktiver Stöße}}{\text{Zahl aller Stöße}} = e^{-\frac{F}{kT}}$$

sein muß (F = Fluiditätswärme). Im obigen Sinne bleibt die Zahl aktiver Stöße nahezu konstant; die Zahl aller Stöße ist bei normalen Flüssigkeiten proportional $\frac{w}{v-\omega}$ anzusetzen, wobei w die Molekulargeschwindigkeit, v das Volumen, $v-\omega$ den „leeren Raum" in der Flüssigkeit bedeuten. Andererseits ist [1]) aber die Fluidität $\frac{1}{\eta}$ proportional $(v-\omega)$, folglich soll die Fluidität in ihrer Temperaturabhängigkeit durch die obige e-Potenz gegeben sein. Tatsächlich gilt in sehr vielen Fällen eine solche Beziehung, auch die ungefähre Gleichheit zwischen F in $e^{-\frac{F}{kT}}$ und der Schmelzwärme wurde oft festgestellt. Auf diese Weise ist es möglich geworden, aus der allgemeinen Natur „flüssiger Moleküle" auf das Temperaturgesetz der Fluidität zu schließen. Diese Schlußweise ist keineswegs überdeterminiert; sie setzt nur voraus, daß die Elektronenanregung mit den anderen Freiheitsgraden in thermischem Gleichgewicht sein muß.

Bei zunehmender Temperatur und zunehmendem spezifischen Volumen beginnt die Fluiditätswärme zu sinken und geht bei der kritischen

1) Im Sinne des Nernstschen Wärmesatzes.

1) Nach der empirischen Formel Batschinskis.

Temperatur in die thermische Anregung des auf das kritische Volumen komprimierten Gases über.

Schließlich erwähnen wir das Problem der elektrischen Leitfähigkeit und Selbstdiffusion in Ionengittern. Die Temperaturabhängigkeit ist dabei mit $\sim e^{-\frac{E}{kT}}$ gegeben. Man begegnet der Ausdrucksweise, es handele sich dabei um die Platzwechselhäufigkeit im Ionengitter, wobei die Überwindung eines Energieberges (E) die wesentliche Rolle spielen möge. Doch scheint eine nähere Beschreibung dieses Platzwechsels unmöglich. Die Schwierigkeit steckt auch hier in der stillschweigenden Annahme, daß die diffundierenden Ionen denselben van der Waalsschen Kräften unterworfen seien wie die in den Gitterpunkten feststehenden Ionen. Auf Grund der obigen Überlegungen finden wir aber eine durchaus verständliche Erklärung. Die Selbstdiffusion im Gitter kann darauf zurückgeführt werden, daß die Fluiditätswärme in besonderen Fällen auch bei tieferen Temperaturen für einen Bruchteil der Moleküle oder Ionen merklich erscheinen kann, wenn die Lebensdauer der angeregten Zustände nicht allzu kurz ist. Die Zahl der Ionen, bei denen eine Anregung in diesem Sinne auftritt, ist proportional der obigen e-Potenz. Da der Elektronenzustand eines solchen Ions nicht mehr eindeutig ist, wird auch die Kraftwirkung zwischen einem angeregten Ion und den umgebenden im Grundzustand befindlichen Ionen wesentlich anders sein als die eindeutigen Gitterkräfte unangeregter Ionen. So ein angeregtes Ion oder Molekül verursacht in seiner nächsten Nähe eine lokale Störung des Gitters, einen lokalen Amorphismus; es kann als ein Störungszentrum durch vorübergehende Auflockerung der benachbarten Gitterpunkte weiter diffundieren, wobei seine Wanderungsgeschwindigkeit klein ist gegen die Diffusionsgeschwindigkeit in Flüssigkeiten. Die Selbstdiffusion solcher festen Körper wird dann im wesentlichen der Anzahl angeregter Ionen proportional sein, d. h. die angeführte Temperaturabhängigkeit mit der e-Potenz zeigen.

Berlin, April 1934.

(Eingegangen 24. April 1934.)

Eine Methode zur Messung starker Poloniumpräparate.

Von Gustav Ortner und Georg Stetter.

Anläßlich von Untersuchungen über Atomzertrümmerung durch α-Partikeln aus $Ra\,B + C$ stellte sich heraus, daß es relativ leicht ist, Stickstoff von solchem Reinheitsgrad herzustellen, daß die negativen Ladungsträger Elektronen sind, die ganz außerordentlich große Beweglichkeiten haben[1]). Die erhaltenen Mengen reichen durchaus hin, um auch Gefäße von etwa 1 Liter Inhalt dauernd mit so gereinigtem Stickstoff zu durchspülen, was wir bisher immer (wegen Unreinheiten der Wände oder Präparate) der bloßen Füllung mit Stickstoff und nachfolgendem Verschließen des Gefäßes vorgezogen haben. Praktisch erprobt wurden bisher zwei Reinigungsmethoden:

1. Bombenstickstoff von etwa 99,8 Proz. wurde zuerst über glühendes CuO, hierauf über festes KOH, dann über glühendes metallisches Kupfer in Röhrchenform und schließlich über eine sehr ausgedehnte Trockenanlage (zuerst einige Röhren mit $CaCl_2$-Füllung, hierauf solche mit P_2O_5) geleitet; nach dem Phosphorpentoxyd tritt der Stickstoff in das Ionisationsgefäß ein.
2. Derselbe Bombenstickstoff wird durch eine poröse Scheidewand (z. B. ein sehr feines Schottsches Glasfilter) in sehr kleine Gasbläschen zerteilt und durchströmt in diesem Zustand eine etwa 1,5 m hohe Säule einer alkalischen Hydrosulfitlösung, z. B. $Na_2H_2S_2O_4$[2]). Das in der Lösung vom Sauerstoff befreite Gas wird wie bei 1. über kräftig wirkende Trockenvorlagen geleitet.

Die große Trägerbeweglichkeit läßt sich nun auch in anderer Weise ausnützen. Man kann nämlich versuchen, die Messung der Aktivität starker Strahlungsquellen von Polonium, die bekanntlich bei Ionisation in Luft wegen der schwer erreichbaren Sättigung auf gewisse Schwierigkeiten stößt, durch Füllung des Ionisationsraumes mit reinem Stickstoff zu ermöglichen.

Die wesentlichen Teile der Meßkammer sind aus Fig. 1 ersichtlich. Die Ionisation erfolgt zwischen den Platten 1 und 2, deren Distanz gleich

1) G. Ortner u. G. Stetter, Wiener Anz. **70**, 341, 1933.

2) Kautsky u. Thiele, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **152**, 342, 1926. Die von diesen Autoren angegebene Vorschrift zur Herstellung der Hydrosulfitlösung wurde von Herrn R. Großmann etwas abgeändert, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird.

der Reichweite der α-Strahlen ist. Der positive Pol der Spannung liegt an der dem Präparat gegenüberliegenden Platte. Bei entgegengesetzter Polung ist bei sonst gleicher Spannung und

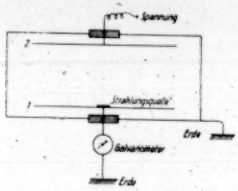


Fig. 1.

genügender Entfernung vom Sattwert die Stromstärke erheblich geringer; das ist wohl so zu erklären, daß in letzterem Falle die Elektronen gerade in die Gegend dichtester Ionisation unmittelbar oberhalb des Präparates getrieben werden und sich daher der Rekombinationseffekt sehr viel stärker auswirken muß, wie im ersteren Falle.

Die bisherigen Messungsergebnisse sind sehr vielversprechend. Ein Präparat von etwa 42000 elektrostatischen Einheiten Stromäquivalent konnte bei einer Spannung von etwa 3000 Volt so nahe dem Sattwerte vermessen werden, daß eine direkte Extrapolation auf den Sattwert mit einem Fehler von etwa 5 Proz.

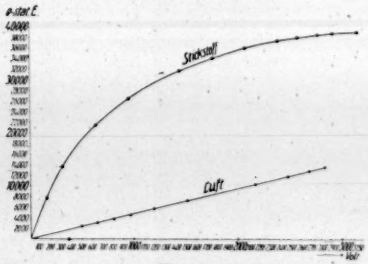


Fig. 2.

möglich war. Ein genaueres Studium der Sättigungskurven dürfte die Angabe engerer Fehlergrenzen erlauben. Fig. 2 zeigt den Verlauf der Sättigungskurve dieses Präparates in Stickstoff und Luft unter sonst gleichen Bedingungen. Bei schwächeren Präparaten erhält man mit den leicht zur Verfügung stehenden Spannungen bis etwa 3000 Volt natürlich praktisch vollkommene Sättigung. Wenn die Spannung noch mehr erhöht wird, so scheint bereits Stoßionisation in merklichem Ausmaße aufzutreten.

Ein ausführlicher Bericht über Messungen von Poloniumpräparaten verschiedener Stärke und Vergleich mit Messungen nach anderen Methoden wird von Herrn Richard Großmann in den Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung veröffentlicht werden.

Wien, Institut für Radiumforschung und II. Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 29. Mai 1934.)

Zur Methodik der Strahlungsmessungen mit der Selen-Sperrschichtzelle.

Von Rudolf Sewig[1].

In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung (1) beschäftigen sich Grundmann und Kassner mit der Frage, ob Sperrschichtzellen für meteorologische Strahlungsmessungen brauchbar sind. Sie teilen dabei neues Beobachtungsmaterial über die an sich bekannten Ermüdungs- und Erholungserscheinungen der Zellen bei sehr hohen Beleuchtungsstärken mit. Es wird in letzter Zeit öfters auf Eigenschaften der Sperrschichtzellen aufmerksam gemacht, die sie von denen eines idealen Meßgeräts unterscheiden; außer den erwähnten Ermüdungserscheinungen bei hohen Leuchtdichten eigenartige Trägheitserscheinungen bei sehr kleinen Leuchtdichten [Hamaker und Beezhold (2)], Frequenzabhängigkeit [Görlich (3)], Abweichungen vom cos-Gesetz [Sewig und Vaillant (4)]. Obwohl sich aus diesen und anderen Untersuchungen ergibt, daß man bei der lichtelektrischen Photometrie mit Sperrschichtzellen einige Aufmerksamkeit auf die Eliminierung von möglichen Fehlerquellen richten sollte, sollen im folgenden aus hinlänglich bekanntem Beobachtungsmaterial einige Vorzüge der Zellen zusammengestellt werden, die für die Entscheidung der aufgeworfenen Frage stark ins Gewicht fallen:

1. Man braucht keine Saugspannung und ist infolgedessen von Spannungsschwankungen unabhängig. Man kann meist ohne Verstärkung arbeiten, weil die Stromausbeute der Zellen hoch, ihr innerer Widerstand dem der Galvanometer ähnlich ist.
2. Die Selen-Sperrschichtzelle hat von allen bekannten Zellen eine dem menschlichen Auge am meisten ähnliche spektrale Verteilung der Empfindlichkeit. Dieselbe kann nach dem Verfahren von Dresler (5) der internationalen Augenempfindlichkeitskurve so weit

[1] Mitteilung aus dem Institut für allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.

angeglichen werden, daß die Abweichungen geringer sind als die sog. normaler Beobachteraugen untereinander. Solche Anpassung ist bisher für keine andere Zelle geglückt.

3. Der Kurzschlußstrom ist in weiten Grenzen, jedenfalls aber zwischen 10^{-1} und 10^{3} Lux mit einer wohl für alle praktischen Zwecke ausreichenden Genauigkeit proportional dem Lichtstrom. Die durch nicht verschwindend kleinen Widerstand des Strommessers eingeführten Fehler in Gestalt von Abweichungen von der Proportionalität sind bei passender Wahl der Galvanometer gering und überdies durch Rechnung zu erfassen (6).
4. Die Abweichungen vom cos-Gesetz sind geringer als bei allen Arten auf dem äußeren lichtelektrischen Effekt beruhender Zellen. Sie können durch einen Kunstgriff (4) noch weiter herabgedrückt werden.
5. Die Temperaturabhängigkeit ist bei der Selen-Sperrschichtzelle ziemlich gering und bei normalen Temperaturverhältnissen innerhalb der zulässigen Fehler. Bei größeren Temperaturdifferenzen, wie sie bei meteorologischen Messungen wohl auftreten mögen, kann sie durch Zusammenbau mit temperaturabhängigen Widerständen in derselben Weise korrigiert werden wie der Temperaturfehler eines elektrischen Meßgeräts.

Auf Grund dieser Tatsachen sollte man eigentlich zu dem Schluß kommen, daß die Sperrschichtzelle für meteorologische Strahlungsmessungen denkbar gut geeignet sei. In der oben zitierten Arbeit (1) kommen dagegen die Verfasser genau zum umgekehrten Schluß. Wie ist diese Diskrepanz zu erklären?

Was Grundmann und Kassner an der Sperrschichtzelle auszusetzen haben, sind lediglich Erscheinungen, die sich bei vergleichsweise abnorm hohen Beleuchtungsstärken abspielen. Daß jedes mechanische, thermische und elektrische Meßgerät Grenzen seiner Belastbarkeit hat, ist bekannt. Darum wird auch niemand eine bei 25 g Belastung auf 1 mg genau zeigende Waage verdammen, wenn sich bei 500 g Belastung ihr Balken verbiegt, oder einen für 30 VA ausgelegten Meßwandler, der bei 600 VA Bürde infolge von Übersättigung des Eisens falsch zeigt. Man muß sich damit abfinden, daß auch die Sperrschichtzelle Grenzen ihrer Belastbarkeit hat, wie jedes andere Meßgerät und auch das menschliche Auge. Das Intervall ist sogar größer als bei den meisten anderen Meßgeräten; aber es ist natürlich nicht unendlich groß, sondern nach oben (1) und nach unten (2) durch Auftreten störender Eigenschaften beschränkt. Bleibt noch die Frage zu klären, ob diese Beschränkung die Zelle für meteorologische Messungen unbrauchbar macht.

Mit direkt zeigenden oder registrierenden Instrumenten von linearem Skalencharakter (z. B. Drehspulinstrumenten) kann man bei 100 Skt. Ausschlag allenfalls 0,1 Skt. ablesen, also 0,1 Proz. Wird ein größerer Meßbereich als 1 : 100 nötig (meist früher schon), so wird man das Meßgerät dem kleinsten zu messenden Strom entsprechend wählen und durch Vor- und Nebenwiderstände den Meßbereich erweitern. Ist es nicht eine Selbstverständlichkeit, in analoger Weise den Meßbereich unserer Zellen auszudehnen? Wir verfügen heute über Graufilter, die über das ganze sichtbare Spektrum mit großer Genauigkeit grau absorbieren, z. B. den Goldberg-Keil der Zeiß-Ikon-A.G. und die Diehlschen Flüssigkeitsfilter von Leitz (7). Es läßt sich auch mit einfachen Mitteln eine optische Anordnung zusammenstellen, die mit Steck- oder Irisblenden die Leuchtdichte auf der Zelle bei stets gleicher ausgeleuchteter Fläche in weiten Grenzen meßbar zu ändern gestattet. Die Änderung des Meßbereichs der Zellen durch Blenden oder Graufilter ist ein ebenso einfacher Handgriff wie das Umschalten eines Meßgeräts. Dem Einwand, daß man bei meteorologischen Beobachtungen die Zelle oft unzugänglich aufzustellen wünscht, ist entgegenzuhalten, daß man schon aus elektrischen Gründen stets gut tut, Zelle und Meß- bzw. Registriergerät möglichst dicht zusammenzubauen, weil thermoelektrische Effekte, Änderungen des Leitungswiderstandes mit der Temperatur, auch Fremdfelder und andere Störungen solche Messungen anders erheblich fälschen können.

Alle Probleme, die sich bei der Verwendung der Sperrschichtzellen zu meteorologischen Zwecken ergeben, sind rein meßtechnischer Art und – soweit ich sehen kann – keineswegs prinzipiell in den Eigenschaften der Zellen begründet.

Literaturverzeichnis.

1) W. Grundmann u. L. Kassner, Physik. Zeitschr. **35**, 16–20, 1934.
2) H. C. Hamaker u. W. F. Beezhold, Physica **1**, 119–122, 1933.
3) P. Görlich, Zeitschr. f. techn. Phys. **14**, 144 bis 145, 1933.
4) R. Sewig u. W. Vaillant, Licht **4**, 1934 (im Erscheinen).
5) A. Dresler, Licht **3**, 41–43, 1933.
6) Vgl. z. B. Messungen von Weise, angeführt bei R. Sewig, Licht **3**, 89, 1933.
7) R. Diehl, Leitz-Mitteilungen Nr. 48, 1931.

Dresden, Technische Hochschule.

(Eingegangen am 19. Februar 1934.)

Zur Methodik der Strahlungsmessungen mit der Selen-Sperrschichtzelle.

Von W. Grundmann und L. Kassner.

Zu diesem Thema gibt R. Sewig[1]) eine kurze Übersicht über einige günstige Eigenschaften der Selen-Sperrschichtzellen und darüber hinaus Hinweise, wie die hinlänglich bekannten Nachteile dieser Zellen, beispielsweise die Ermüdungs- und Erholungserscheinungen bei hohen Leuchtdichten, in vielen Fällen ausgeschaltet oder eingegrenzt werden können. Für die Verwendung der Selenzellen in der meteorologischen Strahlungsforschung muß jedoch trotzdem an unserem früher eingenommenen Standpunkt[2]), daß nämlich diese Zellen in ihrer derzeitigen Qualität noch nicht geeignet sind, festgehalten werden. Diese Schlußfolgerung wird von Sewig in seiner Arbeit kritisiert; im folgenden sollen daher die wichtigsten Gründe und Überlegungen kurz erörtert werden, die zu unserer Folgerung führen müssen.

1. Für die meteorologisch in Frage kommenden Helligkeitsmessungen sind Lichtstärken von $28 \cdot 10^3$ Lux keine extrem hohen Beleuchtungsstärken, beträgt doch die maximale Beleuchtungsstärke allein der direkten Sonnenstrahlung im Meeresniveau unserer Breiten etwa 100000 Lux. Mit der Erhebung vom Meeresniveau (Bergstationen, Luftfahrzeug) nimmt sie naturgemäß noch zu. Die von uns maximal angewandten Beleuchtungsstärken von 28000 Lux stellen also erst ungefähr ein Viertel derjenigen Beanspruchung dar, welcher die Zellen in der meteorologischen Praxis ausgesetzt werden. Die Grenze für ein ermüdungsfreies Arbeiten der Zelle bei Dauerbelichtung hatten wir aber als noch unterhalb 1000 Lux liegend festgestellt. Demnach müßte die auf die Zelle wirkende Tageshelligkeit (Sonnen- und Himmelsstrahlung) unter Umständen um mehr als 99 Proz. geschwächt werden. Daß dadurch aber – ganz abgesehen von den mit einer solchen Schwächung bei meteorologischen Apparaten verbundenen Schwierigkeiten – der Vorteil der bei den Selenzellen möglichen hohen Stromausbeute hinfällig wird, ist einleuchtend.

2. Die Sonnenhöhe erreicht in unseren Breiten im wahren Mittag des Juni einen Wert von etwa 62° und im Dezember einen solchen von etwa 15°! Zur Registrierung der Tageshelligkeit muß die Zelle horizontal ausgelegt werden. Nach den Untersuchungen von Dresler[1]) gilt das cos-Gesetz jedoch streng nur bis 50°, in Annäherung bis 60°, entsprechend einer Sonnenhöhe von 40° bzw. 30°; das heißt aber, daß für die horizontal ausgelegte Photozelle die Bedingungen für die Gültigkeit des cos-Gesetzes zur Sommersonnenwende während etwa neun Stunden am Tage erfüllt und für die Zeit vom 15. Oktober bis 28. Februar überhaupt nicht mehr gegeben sind. Da bei Vorsatz eines Milchglases das cos-Gesetz nur bis 30° – entsprechend einer Sonnenhöhe von 60° – angenähert gilt, ergibt sich, daß in diesem Falle die zur Erfüllung des cos-Gesetzes notwendigen Sonnenhöhen – für die horizontale Fläche – in unseren Breiten überhaupt nur für die Zeit von Anfang Juni bis gegen Mitte Juli und auch da nur für kurze Zeit vor und nach dem wahren Mittag, erreicht werden.

Für die praktische Verwendung mit solchen Zellen ausgerüsteter Insolationsmeßgeräte resultiert hieraus, daß diese empirisch geeicht werden müssen. Hierbei tritt aber u. a. die Schwierigkeit auf, daß die reagierende Zellenoberfläche nicht homogen ist, demzufolge die einzelnen Flächenpunkte voneinander abweichende Absorptions- und Reflexionsverhältnisse besitzen, so daß also die Eichung auch auf die horizontale Orientierung der Zellenscheibe Rücksicht zu nehmen hat. Will man also vergleichbare Resultate erzielen, so darf z. B. die horizontal ausgelegte Zelle zwischen den Messungen nicht einmal um ihre Vertikalachse gedreht werden! Eine weitere durch die Inhomogenität der Zellenschicht bedingte Schwierigkeit für die Eichung liegt darin, daß der Winkel, unter dem die Sonnenstrahlung auf die Zelle auftritt, selbst bei gleicher Sonnenhöhe entsprechend der jahreszeitlich verschiedenen Sonnenbahn in der Horizontalebene verschieden orientiert ist, gleichsam so, als wenn die Sonne stets den gleichen Bogen beschriebe, aber die Zelle in der Horizontalebene gedreht werden würde.

Hinzu kommt, daß auch die diffuse Helligkeit des Himmels – polarisiertes Licht! – Schwankungen unterworfen ist, die sich auf die horizontale Selenzelle ohne eindeutige Rückschlußmöglichkeit auswirkt.

Diese Schwierigkeiten lassen sich nur dann umgehen, wenn es gelingt, die Zelle in Kugel- oder Halbkugelform mit allseitig gleichmäßig lichtempfindlicher Schicht herzustellen. Ebenso müßten dann auch die Filter bzw. die als Wetterschutz notwendigen Gläser konzentrische Kugelschalen sein.

1) R. Sewig, Physik. Zeitschr. **35**, 556, 1934.
2) W. Grundmann u. L. Kassner, Physik. Zeitschr. **35**, 16–20, 1934.

1) A. Dresler, Licht und Lampe 3, 41–43, 1933.

– Bei Augenblicksmessungen der direkten Sonnenstrahlung, bei denen man die Zelle stets normal zur einfallenden Strahlung stellt oder bei Benutzung eines Heliostaten fallen die vorbeschriebenen Fehlerquellen weg; aus technischen und finanziellen Gründen ist aber die Verwendung eines Heliostaten nur in seltenen Fällen möglich.

Auf verschiedene weitere Schwierigkeiten, die zwar nicht die gleiche prinzipielle Bedeutung besitzen, wie die oben angeführten, die aber trotzdem für die Praxis von Bedeutung sind, gehen wir der Kürze halber hier nur andeutungsweise ein; so ist z. B. die Verwendung von Blenden sehr unangenehm. Direkt vor die Zelle darf man eine Blende aus physikalischen Gründen nicht setzen[1]), und in Verbindung mit Linsen kann man das Gerät zwar optisch einwandfrei konstruieren, erhöht jedoch damit notgedrungen dessen Witterungsempfindlichkeit. Das Beschlagen der Linsen kann man durch geeigneten Bau und bekannte Mittel verhindern, der Apparat aber, der schließlich nach Beseitigung aller ins Gewicht fallender Fehlerquellen entsteht, ist viel zu kompliziert, empfindlich und kostspielig, als daß er noch für die meteorologische Praxis ernstlich in Frage käme.

1) W. Grundmann u. L. Kassner, Meteorol. Zeitschr. **51**, H. 8, 1934.

Öffentliche Wetterdienststelle Breslau-Krietern.

(Eingegangen 11. Juni 1934.)

BERICHTE.

Methoden und Ergebnisse der Isotopenforschung.

Von J. Mattauch.

Mit Tafel VI—IX.

Inhaltsverzeichnis.

I. Einleitung.
II. Methoden der Kanalstrahlanalyse.
1. Parabelmethode.
a) Allgemeines und ältere Arbeiten.
b) Neuere Arbeiten.
2. Astons Geschwindigkeitsfokussierung.
a) Allgemeines.
b) Astons erste Apparatur.
α) Messung der Massen(zahlen).
β) Auflösungsvermögen.
γ) Astons Arbeiten mit dem ersten Apparat.
c) Astons zweite Apparatur.
α) Messung der Packungsanteile.
β) Messung der relativen Häufigkeiten.
γ) Astons Arbeiten mit dem zweiten Apparat.
d) Arbeiten anderer Autoren.
3. Richtungsfokussierung.
a) Allgemeines und Dempsters Arbeiten.
b) Neuere Arbeiten.
c) Modifikationen der Methode.
4. Geschwindigkeitsfilter.
a) Wiensches Filter.
b) Smythesches Filter.
5. Mehrfachbeschleunigung.
6. Richtungs- und Geschwindigkeitsfokussierung.
a) Gleichzeitige elektrische und magnetische Ablenkung.
b) Getrennte Ablenkung.
III. Methoden der Spektroskopie.
1. Isotopieverschiebung bei Bandenspektren.
a) Allgemeines (2atomige Moleküle).
α) Isotopieeffekt der Elektronenterme.
β) Isotopieeffekt der Schwingungsterme.
γ) Isotopieeffekt der Rotationsterme.
b) Bandenspektroskopische Isotopenmessungen.
α) Allgemeines.
β) Neuentdeckungen.
γ) Messungen an bekannten Isotopen.
c) Isotopieverschiebung in 3- und mehratomigen Molekülen.
2. Isotopieverschiebung bei Linienspektren.
a) Systeme mit einem Elektron.
b) Systeme mit mehreren Elektronen.
c) Hyperfeinstrukturuntersuchungen.
α) Allgemeines.
β) Neuentdeckungen.
γ) Messungen an bekannten Isotopen.
IV. Ergebnisse.
1. Zusammenfassung der Methoden
a) Kanalstrahlanalyse.
b) Spektroskopie.
c) Andere Methoden.
2. Tabelle der Isotopen.
a) Isotopen und Nachweismethoden.
b) Nichtexistierende oder fragliche Isotopen.
c) Relative Häufigkeiten.
d) Packungsanteile und Isotopengewichte.
3. Versuche einer Systematik der Isotopen.

I. Einleitung.

Die vergeblichen Versuche von Boltwood (1), Keetman (2) und Auer v. Welsbach (3) bzw. Marckwald (4), Soddy (5) und anderen, die durch ihre radioaktiven Eigenschaften unterschiedenen Elemente Thorium und Ionium bzw. Radium und Mesothorium voneinander zu trennen, haben im Jahre 1910 Soddy (6) dazu geführt, auch bei nichtradioaktiven Elementen die Möglichkeit einer Mischung mehrerer Atomarten mit verschiedenen Gewichten in Betracht zu ziehen. Nachdem die spektroskopische Identität von Thorium und Ionium im Sichtbaren von Russell und Rossi (7) nachgewiesen war und die Verschiebungssätze für die radioaktiven Elemente von Fajans (8) und anderen formuliert waren, wurde der Name Isotop von Soddy mit folgenden Worten geprägt: „Dieselbe algebraische Summe von positiven und negativen Ladungen im Kern bei verschiedener arithmetischer Summe gibt das, was ich ‚Isotopen' oder ‚isotope Elemente' nenne, weil sie denselben Platz im periodischen System einnehmen. Sie sind chemisch identisch und abgesehen von den wenigen physikalischen Eigenschaften, die direkt von der Atommasse abhängen, auch physikalisch identisch." Kurz darauf wurde auch für das Röntgengebiet die spektroskopische Identität der radioaktiven Isotopen Radium D und Blei von Rutherford und Andrade (9) sichergestellt.

Schon vorher fand J. J. Thomson (10) bei der Analyse von *Ne*-Kanalstrahlen stets neben der starken *Ne*-Linie bei 20 einen schwachen Begleiter, dem er die Masse 22 zuschreiben mußte und den er als Isotop des *Ne* deutete. Einwandfrei wurde dieser Beweis aber erst von Aston (23) geführt, nachdem es ihm in seinem Massenspektrographen gelungen war, die Kanalstrahlanalyse in ungeahnter Weise zu verfeinern und ein großartiges Hilfsmittel für die Isotopenforschung zu schaffen. Von Aston wurden in der Folgezeit in rascher Aufeinanderfolge eine große Anzahl nichtradioaktiver Isotopen entdeckt. Fast gleichzeitig gelang Dempster (46) die Auffindung der Isotopen des *Mg* nach einer anderen Methode der Kanalstrahlanalyse.

Auch optisch wurde sehr bald die geringe Differenz in den Spektren der Isotopen sichergestellt. Für die Linie $\lambda = 4058$ Å im Spektrum von Blei beobachtete Aronberg (208) eine geringe Verschiebung für Radioblei und gewöhnliches Blei, die zwar in derselben Richtung lag als die von der Bohrschen Theorie vorhergesagte, aber etwa 100mal größer war. Der experimentelle Befund wurde von Merton (209) sichergestellt. Für die Bandenspektren hat zuerst Imes (125) bei der Untersuchung der infraroten Absorptionsbande von *HCl* bei $1{,}76\mu$ eine Aufspaltung der Maxima in Doubletts beobachtet, die von Loomis (93) und Kratzer (94) als Isotopieverschiebung für die *Cl*-Isotopen gedeutet wurde. Bevor jedoch die optischen Methoden aktiv durch Entdeckung neuer Isotopen, Messung des Massenverhältnisses oder der relativen Häufigkeit an der Isotopenforschung teilnehmen konnten, sollten noch einige Jahre vergehen. Bis dahin blieb die Isotopenforschung der Kanalstrahlanalyse vorbehalten und auch hier fast alleinige Domäne eines einzigen Forschers, nämlich F. W. Astons.

II. Methoden der Kanalstrahlanalyse.

Ungleich den Kathodenstrahlen liefert bekanntlich die e/m-Bestimmung positiver Strahlen im allgemeinen immer eine Reihe verschiedener Werte, die für die Ionen der Kanalstrahlröhre charakteristisch sind. Für die Analyse ist stets die Einwirkung von mindestens zwei Feldern auf die Ionen notwendig (z. B. bei statischen Feldern eines elektrischen und eines magnetischen Feldes oder eines statischen elektrischen Feldes und eines geeignet gestalteten elektrischen Wechselfeldes). Denn als zweite Unbekannte tritt neben e/m immer die Geschwindigkeit v auf, die entweder mitbestimmt oder eliminiert wird. Charakteristisch für das elektrische Feld (es gelangten homogene statische Felder parallel und normal zur Geschwindigkeitsrichtung, statisches Radialfeld und Wechselfelder in Anwendung) ist immer das Auftreten der Kombination e/mv^2 und für das magnetische Feld (immer nur statisch homogen, evtl. das zugehörige Streufeld) die Kombination e/mv. Im Gegensatz zur e/m-Bestimmung von Elektronen handelt es sich bei der Isotopenforschung immer nur um eine relative Massenbestimmung in bezug auf ein willkürlich gewähltes Standard ($^{16}O = 16$)[1]. Doch haben fast alle Methoden ihr mehr oder weniger entsprechendes Analogon bei der e/m-Messung von Elektronen gefunden mit der einzigen Ausnahme der Astonschen, wohl weil diese den speziellen Bedürfnissen der Isotopenforschung am besten angepaßt ist.

1) Einem alten Vorschlage St. Meyers folgend, werden hier die Massenindizes links oben geschrieben.

1. Parabelmethode.

a) Allgemeines und ältere Arbeiten.

Diese Methode wurde für die Isotopenforschung zuerst von J. J. Thomson (10) angewandt. Seine Anordnung zeigt schematisch Fig. 1. Die Kanalstrahlen, die in einem Gasentladungsrohr erzeugt und beschleunigt werden, treten aus dem etwa 7 cm langen Kanal, der eine bis zu 0,1 mm enge Bohrung besitzt, als ein möglichst

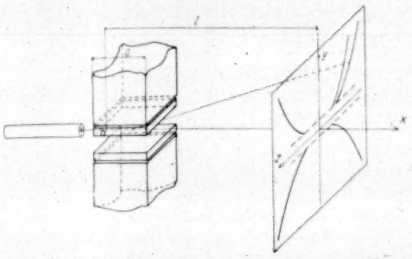


Fig. 1.

schwach divergierendes Bündel aus. Dieses enthält Teilchen aller möglichen Energien bis zu einer maximalen, die durch die Röhrenspannung gegeben ist. Sie passieren hierauf zwei (nicht notwendig gleich lange) parallel oder antiparallel gerichtete Felder E und H. Die Ablenkungsrichtungen y und z durch die beiden Felder stehen also aufeinander senkrecht und senkrecht zur Richtung (x) der einfallenden Strahlen. Wie sich leicht zeigen läßt, scheinen dann die abgelenkten Strahlen, gleichgültig welches v oder e/m sie haben, aus dem Mittelpunkt der beiden Felder zu kommen. Für kleine Ablenkungen auf einem Schirm in der sonst beliebigen Distanz l vom Beginn der Felder gilt dann:

$$y = \frac{e}{mv^2} A \quad \text{bzw.} \quad z = \frac{e}{mv} B, \qquad (1)$$

worin A und B bei konstanten Feldern Konstante sind, die sich aus

$$\int_0^l (l - x) F(x)\, dx \qquad (1a)$$

ergeben, wobei F einmal durch die elektrische Feldstärke $E(x)$, das andere Mal durch die magnetische Feldstärke $H(x)$ zu ersetzen ist. Elimination von e/m bzw. v liefert aus Gleichung (1):

$$z = \frac{B}{A} v y \quad \text{bzw.} \quad y = \frac{A}{B^2} \frac{m}{e} z^2. \qquad (2)$$

D. h. Partikeln gleicher Geschwindigkeit treffen die Platte auf Geraden, die durch den Ursprung gehen und Partikeln gleicher Masse und Ladung liegen auf Parabeln, deren gemeinsamer Scheitel im Ursprung liegt. Da die Ladung nur ein ganzes Vielfaches der Elektronenladung sein kann, sind bei konstantem Abszissenwert y die Massen der Ionen dem Quadrate der Ordinatenabschnitte z^2 umgekehrt proportional. Natürlich können, wie bei jeder Methode der Kanalstrahlanalyse, Ionen mit doppelter Ladung von Ionen der halben Masse nicht ohne weiteres unterschieden werden. Jedoch gibt, wie wir sehen werden, gerade die Parabelmethode die meisten Anhaltspunkte darüber, da sie, wie keine andere, eine Analyse nach zwei Koordinaten vornimmt. Sie gibt daher die meisten Aufschlüsse über die Vorgänge in der Kanalstrahlröhre und auf dem Wege bis zu den Ablenkfeldern. Da das elektrische Feld nach der ersten Gleichung (1) ein Energiespektrum liefert und die maximale Energie aller Ionen dieselbe ist, müssen alle Parabeln beim selben Abszissenwert y_0 beginnen, falls die betreffenden Ionen keine Umladung erfahren haben. In der Nähe dieses Wertes zeigen die Parabeln ein Intensitätsmaximum, da die meisten Ionen im positiven Glimmlicht gebildet werden und daher den größten Teil der Röhrenspannung durchlaufen. Finden Umladungen auf den halben oder doppelten Wert auf dem Wege zwischen der Röhre und den Ablenkfeldern statt, so beginnen die Parabeln beim Werte $\frac{1}{4} y_0$ oder $2 y_0$ bzw. haben in der Nähe dieser Werte ein zweites Maximum. Alle diese Verhältnisse zeigt Fig. 2 (s. Tafel VI) — eine Aufnahme von R. Conrad (16) — sehr schön. Natürlich kann das zweite Maximum der H-Parabel nicht durch Atome der halben Ladung gedeutet werden, sondern findet seine Erklärung, wie schon Aston (11) zeigen konnte, durch Dissoziation von H_2-Molekülen, wobei das eine Atom die Ladung beibehält, das andere als ungeladenes Atom den Ursprung trifft[1]). Nach der ersten Gleichung (2) müssen korrespondierende Punkte des ersten Maximums der H_2-Parabel und des zweiten Maximums der H-Parabel auf Geraden durch den Ursprung liegen; ebenso entsprechende Punkte der C- und C^{++}- oder der O- und O^{++}-Parabeln, da sie ja Partikeln gleicher Geschwindigkeit entsprechen.

Mit der Parabelmethode hat J. J. Thomson, wie schon erwähnt, den ersten Anhaltspunkt für die Isotopie nichtradioaktiver Elemente durch Auffindung der ^{22}Ne-Parabel

1) Findet die Dissoziation in Astons Massenspektrographen (s. d.) zwischen dem elektrischen und magnetischen Felde statt, so werden dadurch Partikeln der Masse 0,5 vorgetäuscht (s. F. W. Aston, Mass-Spectra and Isotopes. S. 60 f. London, 1933).

erhalten. Aston (12) versuchte eine makroskopische Trennung der beiden *Ne*-Isotopen durch fraktionierte Destillation und durch fraktionierte Diffusion. Dichtemessungen bewiesen, daß sie zum geringen Teil auch tatsächlich gelungen war. Aufnahmen mit der Parabelmethode ließen jedoch noch keine Änderung der relativen Intensität erkennen. Ferner stellt J. J. Thomson die Regel auf, daß zwar Atome leicht mit doppelter und in einigen Fällen mehrfacher Ladung auftreten können, daß jedoch Moleküle nur einfach geladen vorkommen. Von G. P. Thomson (13) wurden *Li* und *Be* auf ihre Isotopen untersucht.

b) Neuere Arbeiten.

In neuerer Zeit wurde diese Methode von R. Conrad (14) sehr verbessert, hauptsächlich indem er, dem Vorbilde Astons folgend, den Kanal durch zwei enge (0,1 mm) Lochblenden in weitem Abstande (20 cm) ersetzte und den Zwischenraum durch eine eigene Pumpe evakuierte (s. Fig. 3). Gemeinsam mit O. Eisenhut (15) wurden interessante Versuche über den

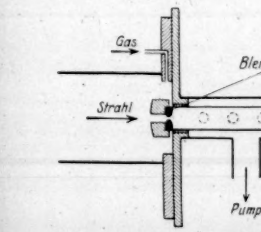


Fig. 3.

gesetzmäßigen Abbau und Aufbau von Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Ferner konnte Conrad (16) das schon seit J. J. Thomson als Ion bekannte H_3 auch als ungeladenes Molekül im Kanalstrahl nachweisen und eine untere Grenze von $3 \cdot 10^{-8}$ sec für seine Lebensdauer angeben. Für die Isotopenforschung, insbesondere den massenspektroskopischen Nachweis seltener Isotopen, ist die Conradsche (14) Feststellung doppelter positiver Ladungen an einer großen Anzahl von Molekülen (s. Fig. 4, Tafel VI) von Wichtigkeit. Damit ist die Thomsonsche Regel nicht mehr haltbar, die schon von Aston durch die Auffindung von $(BF_3)^{++}$ (25) und $(Hg_3)^{++++}$ (31) durchbrochen war. Die Deutung der von E. Rüchardt (17) gefundenen Parabeln von der Masse 9, 6,5 und 7,5 als $^{18}O^{++}$, $^{13}C^{++}$ und $^{15}N^{++}$ wird dadurch zweifelhaft. Ferner gelang es Conrad (14), *Cl*-Atome mit mindestens fünf positiven Ladungen zu erhalten (s. Fig. 5, Tafel VI) und bei Heliumfüllung der Entladungsröhre durch *Cl*-Zusatz starkes Auftreten von He^{++} (s. Fig. 6, Tafel VI) also künstlichen α-Teilchen, nachzuweisen.

Beim *Ne* gelang in neuerer Zeit G. Hertz (18) die erste wirklich weitgehende makroskopische Isotopentrennung, die er sowohl spektroskopisch als auch durch die Parabelmethode demonstrieren konnte. In Weiterführung dieser Arbeit gelangte H. Harmsen (19) zu 99 Proz. reinem ^{20}Ne und ^{22}Ne sowie zu einer Anreicherung des seltenen Isotops ^{21}Ne (s. Fig. 7, 8 und 9, Tafel VII). Die Aufnahmen wurden mit einer Apparatur gemacht, mit der es zwei anderen Schülern Hertz', H. Lukanow und W. Schütze (20), gelungen war, das Auflösungsvermögen der Parabelmethode ganz kolossal zu steigern. Sie erreichten, wie die Trennung des Doubletts $^1H_2^+ - He^{++}$ beweist (s. Fig. 10, Tafel VII), ein Auflösungsvermögen von 1:600. Dies wird erreicht: einerseits durch Steigerung der Intensität durch Verwendung eines Metallentladungsrohres, in das ein zapfenförmiger Fortsatz mit dem Kanal bis zu der Stelle hineinragt, wo der Kanalstrahlpinsel seine stärkste Intensität und Bündelung besitzt; andererseits durch äußerst enge Bohrung der Blenden. Die erste ist als 1 bis 2 cm langer Kanal ausgebildet, um größeren Strömungswiderstand gegenüber der Entladungsröhre zu erhalten, da man mit kleinen Pumpen und geringen Gasmengen auskommen wollte. Der Durchmesser der Bohrung des Kanals betrug 0,02 bis 0,008 cm, der der zweiten Blende nur 0,005 bis 0,001 cm. Genaue Massenbestimmungen (Messung der Packungsanteile) wurden noch nicht durchgeführt. Hier dürfte sich die nichtlineare Massenskala der Parabelmethode störend bemerkbar machen. Ferner konnten Lukanow und Schütze (20) in eleganter Weise am negativen Ion die Anreicherung des neuen schweren ^2H-Isotopes durch das Hertzsche Verfahren demonstrieren (s. Fig. 11 und 12, Tafel VII).

P. Zeeman und J. de Gier (21) haben nach der Parabelmethode alle dreiatomigen Wasserstoffmolekülionen $(^1H_2{}^2H)^+$, $(^1H^2H_2)^+$ und $(^2H_3)^+$, sowie sämtliche OH-Kombinationen bis $(O^1H^2H_2)^+ = 21$ nachweisen können. Ferner gelang ihnen die Auflösung der Doubletts: $He - (^1H_2{}^2H)$, $He\,^1H - {}^1H\,^2H_2$ und $He\,^2H - {}^2H_3$, aus denen sie die entsprechenden Massendifferenzen rein rechnerisch (ohne Eichkurve) nach Thomsons Interpolationsformel mit großer Genauigkeit [1 bis 1,5 Proz., verglichen mit Bainbridges (71, 76) Resultaten] entnehmen konnten. Durch das Auftreten der Masse 42 $(A\,^2H)$ neben 41 $(A\,^1H)$ in angereichertem Wasserstoff können diese Autoren in überzeugender Weise

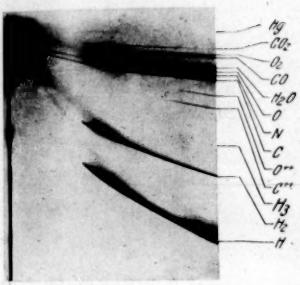


Fig. 2.

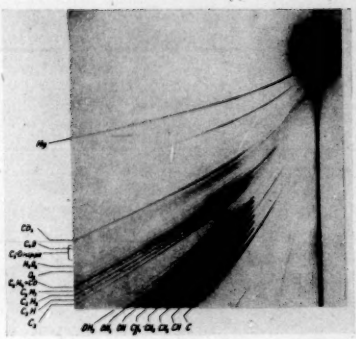


Fig. 4.

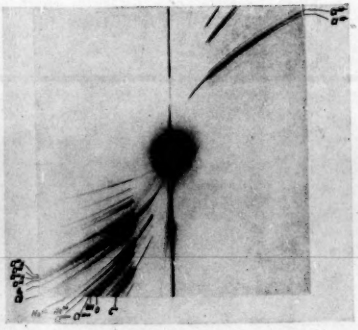


Fig. 5.

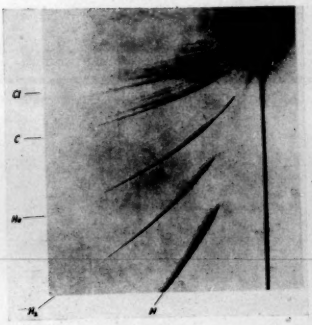


Fig. 6.

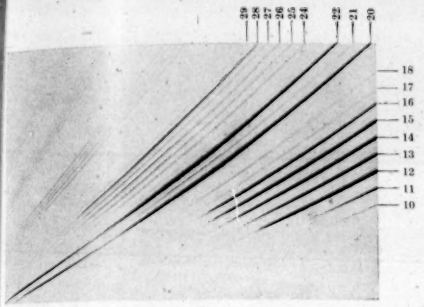


Fig. 7. Neon 20, 22 und 21.

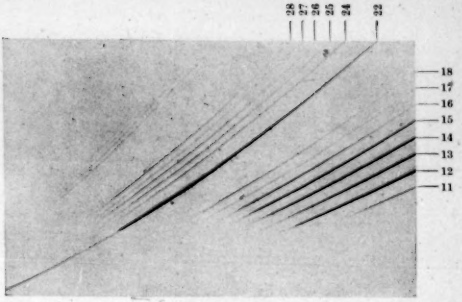


Fig. 8. Neon 22.

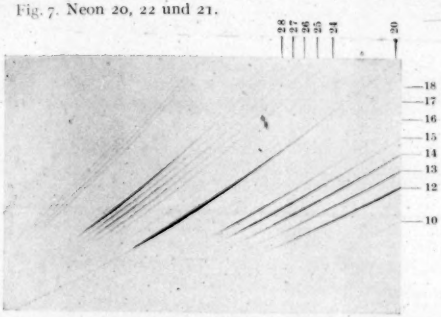


Fig. 9. Neon 20.

Fig. 10.
Helium^{++}-Wasserstoff
(20fach vergrößert).

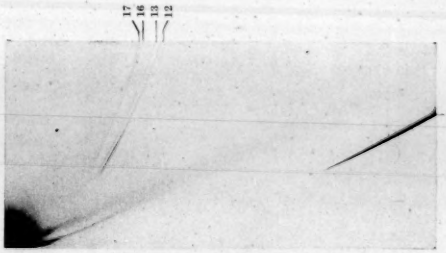


Fig. 11. Gewöhnlicher Wasserstoff (natürliche Größe).

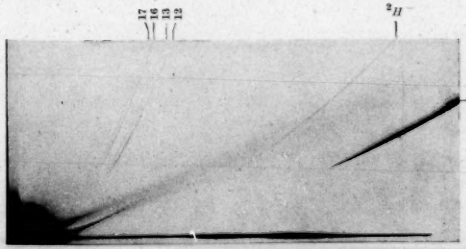


Fig. 12. Durch Diffusion angereicherter Wasserstoff (natürliche Größe).

das Auftreten von Hydriden auch bei Edelgasen dartun und beweisen, daß 41 nicht etwa ein Isotop des A ist. Kürzlich ist P. Zeeman und J. de Gier (21a) der Nachweis eines neuen A-Isotopes ^{38}A gelungen.

Zur e/m-Messung von Elektronen wurde die Parabelmethode von J. J. Thomson selbst angewendet.

2. Astons Geschwindigkeitsfokussierung.

a) Allgemeines.

Geschichtlich ging der Weg zu größerem Auflösungsvermögen nicht über eine Verfeinerung der Parabelmethode, sondern es gelang Aston, in seiner bekannten Apparatur ein Mittel zu schaffen, das wohl gerade wegen seiner genialen Anpassung an die Bedürfnisse und experimentellen Gegebenheiten der Isotopenforschung durch Kanalstrahlanalyse kein Analogon bei der e/m-Bestimmung von Kathodenstrahlteilchen gefunden hat. Aston erreicht durch Zusammenziehung der Thomsonschen Parabeln oder eines Stückes derselben auf einen Punkt (Geschwindigkeitsfokussierung) eine starke Erhöhung der Intensität, die noch etwas weiter durch die hier mögliche Verwendung von Schlitzen an Stelle von Lochblenden gesteigert wird. Wichtig für die Intensitätsvergleichung verschiedener Linien ist, daß aus allen Parabeln korrespondierende Stücke, d. h. solche, die durch dieselben Abszissen begrenzt sind, herausgeschnitten werden; z. B. bei allen ein Stück des Parabelkopfes. Da die Voltgeschwindigkeitsverteilung (Intensitätsverteilung längs der Parabeln) für die Isotopen eines Elementes sicher identisch ist, kann Aston verläßliche Intensitätsmessungen durchführen; ebenso aber auch präzise Massenbestimmungen, da es sich unerwarteterweise herausstellt, daß die Massenskala in dem verwendeten Gebiete nur geringe Abweichungen von der Linearität aufweist.

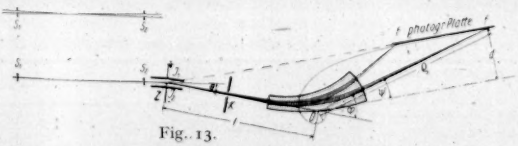


Fig. 13.

Der von Aston mit Recht als Massenspektrograph bezeichnete Apparat sowie seine Messungen sind so bekannt und haben erst kürzlich eine glänzende zusammenfassende und umfangreiche Darstellung erfahren[1]), daß sich ein detailliertes Eingehen bei der Kürze des zur Verfügung stehenden Raumes erübrigt. Den Strahlengang zeigt schematisch Fig. 13, deren Maße ungefähr dem zweiten (Präzisions-) Apparate Astons (33) angepaßt sind. Der durch zwei 20 cm voneinander entfernte, 0,02 mm weite Kollimatorschlitze S_1 und S_2 (sie sind so ausgebildet, daß sie gleichzeitig als große Strömungswiderstände fungieren) ausgeblendete Strahl wird in einem radialen elektrischen Felde J_1, J_2 (Krümmungsradius 30 cm, Bogenlänge etwa 5 cm) um den Winkel Θ abgelenkt. Die Blende K läßt nur Strahlen passieren für die $\Theta_0 < \Theta < \Theta_0 + d\Theta$ ist, wobei Θ_0 konstant und $d\Theta$ ein kleiner, bei fixer Stellung der Blende ebenfalls konstanter Winkel ist. In der Entfernung l vom Mittelpunkt Z des elektrischen Feldes befindet sich der Mittelpunkt O eines magnetischen Feldes M, das eine der elektrischen entgegengesetzte Ablenkung um den von der Masse der Ionen abhängigen Winkel φ hervorruft. Die Polschuhe sind an der Ausgangsseite so gestaltet, daß der Weg L für Strahlen aller Winkel φ gleichlang ist.

Gefragt wird: Gibt es für die verschiedenen Massen Punkte $F \ldots F$ in den Entfernungen ϱ vom Mittelpunkt O des Magnetfeldes, in denen das durch K ausgeblendete Energieband fokussiert wird und welches ist der geometrische Ort dieser Brennpunkte? Die Astonsche Fokussierungsbedingung verlangt also das Verschwinden der Verbreiterung des Strahles in F, d. h.:

$$(l + \varrho) d\Theta - \varrho\, d\varphi = 0. \tag{3}$$

Für kleine Werte von Θ_0 ergibt sich aus der ersten Gleichung (1) für konstantes E leicht:

$$d\Theta = -\, 2\Theta_0 \frac{dv}{v}. \tag{4}$$

Für beliebige Werte von Θ_0 gilt für das Radialfeld, solange nur dv klein ist (wie man z. B. nach leichter Rechnung aus Gleichung (24) der Arbeit von R. Herzog und J. Mattauch (83) findet):

$$d\Theta = -\, 2 \sin(2\Theta_0) \frac{dv}{v}, \tag{4a}$$

was für kleine Θ_0 in den obigen Ausdruck übergeht].

Die Krümmung der Kreisbahn im Magnetfelde ist in bekannter Weise gegeben durch: $\frac{\varphi}{L} = \frac{e}{mv} H$, und daraus bei konstantem L und H:

$$d\varphi = -\, \varphi \frac{dv}{v}. \tag{5}$$

Durch Substitution von Gleichung (4) und (5)

1) F. W. Aston, Mass-Spectra and Isotopes. London, 1933.

in die Fokussierungsbedingung (3) ergibt sich leicht:

$$\frac{dv}{v} \cdot [\varrho(\varphi - 2\Theta_0) - 2l\Theta_0] = 0.$$

Da dv von 0 verschieden ist, kann dies nur erfüllt sein, wenn der Klammerausdruck 0 wird. Zählen wir den Ablenkungswinkel im Magnetfelde von der in der Fig. 13 strichpunktierten Achse als Polarachse, d. h. setzen wir $(\varphi - 2\Theta_0) = \psi$, so erhalten wir in Polarkoordinaten die Gleichung des geometrischen Ortes der Brennpunkte:

$$\varrho \cdot \psi = 2l\Theta_0 = \text{const.} \qquad (6)$$

[Oder nach Gleichung (4a) und (5), indem wir jetzt

$$\psi = \varphi - \tfrac{1}{2}\sin(\tfrac{1}{2}\Theta_0)$$

setzen:

$$\varrho \cdot \psi = \tfrac{1}{2}l \cdot \sin(\tfrac{1}{2}\Theta_0) = \text{const} \qquad (6a)$$

für beliebige Werte von Θ_0.]

Dies ist die Gleichung einer hyperbolischen Spirale, die von $\psi = 0$ bis $\psi = 2\pi$ in Fig. 13 eingezeichnet ist. Sie kommt, wie man leicht sieht, für $\psi = 0$ aus dem Unendlichen und windet sich unendlich oft um den Ursprung ohne ihn je zu erreichen. Für $\psi = 0$ besitzt sie eine Asymptote, die im Abstande $2l\Theta_0$ [bzw. $\tfrac{1}{2}l\sin(\tfrac{1}{2}\Theta_0)$] parallel zur Polarachse verläuft. Denn für das Lot d von einem beliebigen Punkt der Spirale auf die Polarachse gilt:

$$d = \varrho \sin\psi = 2l\Theta_0 \frac{\sin\psi}{\psi}$$

und

$$d_{\psi=0} = 2l\Theta_0 \cdot \lim_{\psi=0} \frac{\sin\psi}{\psi} = 2l\Theta_0.$$

In diese Asymptote (in Fig. 13 gestrichelt) verlegt Aston die photographische Platte. Die Anschmiegung an die Spirale ist, wie aus der Figur ersichtlich, eine ausgezeichnete und kann von Aston durch drei Stellschrauben, die die Lage der Platte fixieren, durch kontinuierliche Versuche noch verbessert werden.

b) Astons erste Apparatur.

In seiner ersten Apparatur, deren Maße sich von den oben angegebenen durch geringere Schlitzentfernung (10 cm), größere Schlitzweite (etwa 0,05 mm) und kleineren Ablenkungswinkel ($^1/_{12}$ im Bogenmaß) unterscheidet, mißt Aston (23–31) nach zwei verschiedenen Methoden die Verhältnisse der Isotopenmassen M direkt durch Messung des Abstandes D der Linien von einem fixen Bezugspunkt auf der Platte. Wegen der unsymmetrischen Form der Linien, die durch Schlitzform, Ausblendung und einen eigenartigen, durch das Auftreffen der Kanalstrahlen auf die Platten des elektrischen Feldes hervorgerufenen Polarisationseffekt verursacht ist, werden stets die am meisten abgelenkten Kanten der Linien, deren Stellung bei verschiedener Intensität am wenigsten betroffen ist, der Messung zugrunde gelegt.

α) Messung der Massen (zahlen).

Die erste Methode benutzt die Tatsache, daß $D = f(M/M_0)$, wo f eine Funktion ist, in der alle auftretenden Größen durch die geometrischen Konstanten der Apparatur gegeben sind und wo die Größe der Felder E und H nur die Größe der Bezugsmasse M_0 verändern. Daraus folgt sofort, daß in jeder Aufnahme für zwei vorgegebene Werte D_1 und D_2 das Massenverhältnis dasselbe ist, falls nur die Größe der Felder, jedoch nichts an den Apparaturkonstanten geändert wird. Durch Benutzung von Massen, deren Verhältnisse bekannt sind, wie die von Molekül zu Atom (O_2:O) oder von einfach und doppelt geladenen Atomen (O:O^{++} usw.) wird eine Eichkurve aufgenommen, deren Lücken durch Aufnahmen derselben Massenspektren mit anderen Magnetfeldern H beliebig genau ausgefüllt werden können. Auch die Gruppen C_1 und C_2 bei den Massenzahlen 12 ff. und 24 ff. (s. z. B. Fig. 3 und 4) erweisen sich hierfür sehr wertvoll. Die so erhaltene Eichkurve zeigt bemerkenswerterweise nur geringe Abweichung von der Linearität, was die Erzielung hoher Genauigkeit sehr erleichtert. Aston und Fowler (22)

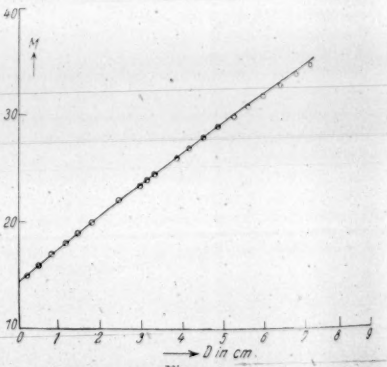


Fig. 14.

berechnen außerdem theoretisch die Form der Funktion f, die durch die ausgezogene Kurve in Fig. 14 wiedergegeben ist. Die ebenfalls eingetragenen Punkte der Astonschen Eichkurve

zeigen die glänzende Übereinstimmung von Theorie und Experiment. Da sich

$$\frac{d}{dM}\left(\frac{f\left(\frac{M}{M_0}\right)}{\frac{M}{M_0}}\right) = 0$$

erweist für Ablenkungswinkel $\varphi = 4\Theta$, in deren Nachbarschaft die experimentellen Winkel liegen, ist auch die annähernde Linearität theoretisch erklärt.

In der zweiten (Koinzidenz-) Methode benutzt Aston die Relation zwischen D und M überhaupt nicht, sondern die z. B. aus der Gleichung (1) hervorgehende Beziehung

$$\frac{M}{M'} = \frac{E}{E'}\left(\frac{H'}{H}\right)^2,$$

in der zwei Massen M und M' dann stehen, wenn sie auf dieselbe Stelle der photographischen Platte fallen. Da exakte Koinzidenz nicht nachweisbar wäre, wird die Methode zur Methode des „Einschließens" erweitert. Hier gelangen bei konstant gehaltenem Magnetfeld zwei Spannungen V und V' zur Verwendung, von denen die zweite sich um $\pm h$ (klein gegen V und V') von derjenigen unterscheidet, die aus dem zu erwartenden Verhältnis der Massen berechnet werden kann. So wurde z. B. in bekannter Weise die Übereinstimmung des Massenverhältnisses von $H:H_2$ mit 1:2 und die Abweichung des Verhältnisses $H_2:He$ davon nachgewiesen und gemessen.

β) Auflösungsvermögen.

Das Auflösungsvermögen ist durch die Linienbreite begrenzt. Diese ist, ideale Geschwindigkeitsfokussierung vorausgesetzt, durch die Richtungsverbreiterung gegeben, die durch endliche Schlitzweite und Schlitzdistanz bedingt ist. Die von Aston und Fowler (22) so berechnete Linienbreite stimmt mit der beobachteten sehr gut überein, was beweist, daß kaum eine Verbreiterung durch nichtexakte Geschwindigkeitsfokussierung auftritt. Das berechnete Auflösungsvermögen sollte 1:100 betragen, d. h. Massen, die sich um 1 Proz. unterscheiden, sollen gerade noch getrennte Linien liefern. Tatsächlich ist das Auflösungsvermögen sogar noch etwas besser, wohl weil es die engeren Randpartien der Schlitze sind, die wirklich zur Abbildung gelangen[1]). Aston und Fowler (22) können ferner zeigen, daß das Auflösungsvermögen außer durch Vergrößerung des Schlitzabstandes und Verkleinerung der Schlitzweite nur durch gleichzeitige Vergrößerung von φ und Θ erreicht werden kann. Ferner untersuchen sie, ob sich durch Wahl verschiedener Längen L der Wege im Magnetfelde für verschiedene Winkel φ eine Verbesserung in der Lage der photographischen Platte (steilerer Einfall) oder eine Verbesserung der Geschwindigkeitsfokussierung (Fokussierung zweiter Ordnung) erreichen läßt. Das erstere erweist sich wegen zu großer Krümmung der Begrenzungskurve des Magnetfeldes praktisch als kaum durchführbar, während das zweite sich durch eine experimentell ausführbare Krümmung der Begrenzung des Magnetfeldes, die zweckmäßig auf der Eintrittsseite angebracht wird, als möglich erweisen sollte.

γ) Astons Arbeiten mit dem ersten Apparat.

Mit dem ersten Massenspektrographen hat Aston in einer Reihe von Arbeiten die Isotopenzusammensetzung einer großen Anzahl von Elementen untersucht, was ihn zur Aufstellung seiner bekannten Ganzzahligkeitsregel führte. Innerhalb der erreichbaren Genauigkeit (1:1000) erwiesen sich die Isotopengewichte M relativ zu $^{16}O = 16$ als ganze Zahlen m und konnten durch diese – die sog. Massenzahlen – ersetzt werden. Nur beim Wasserstoff zeigte sich eine deutlich meßbare Abweichung und das von Aston gemessene Isotopengewicht $M = 1{,}008$ stand in guter Übereinstimmung mit dem chemischen Atomgewicht. Auch bei einigen anderen Elementen zeigten sich hart an der Meßgrenze Abweichungen von der Ganzzahligkeit. Die untersuchten Elemente waren nach den Veröffentlichungen geordnet: *Ne* (23); *H*, *He*, *C*, *N*, *O*, *Ne*, *Cl*, *A*, *Kr*, *X* und *Hg* (24); *B*, *F*, *Si*, *P*, *S*, *As* und *Br* (25); *Se*, *Te*, *J*, *Sb* und *Sn*, von denen jedoch nur *J* endgültige Resultate ergab (26); *Li*, *Na*, *K*, *Rb* und *Cs* (27); *He* aus kanadischen Gasquellen, *Al*, *Fe*, *Ni*, *Se*, *Sn*, *Sb* und *X* sowie, jedoch ergebnislos, *Pb*, *Zn*, *Cd*, *Tl*, *Te* und *Be* (28); *Li* und *Be*, von denen bereits schwache Abweichungen von der Ganzzahligkeit gemessen wurden, *Mg* und *Ca*, bei denen allerdings nicht alle von Dempster (46, 47) festgestellten Isotopen gefunden werden konnten, ferner *Sc*, *Ti*, *V*, *Cr*, *Mn*, *Co*, *Cu*, *Ga*, *Ge*, *Sr*, *Y* und *Ag* sowie, jedoch ergebnislos, *Zr* und *Hf* (29); *In*, *Sr*, *Ba*, *La*, *Pr*, *Nd*, *Ce*, *Zr*, *Cd*, *Te*, *Bi*, *Si*, *Fe* und *Pb* (30); ferner eine kritische, aber ergebnislose Suche nach einem schwereren Bestandteil der atmosphärischen Luft als *X*, die jedoch für das letztere zwei neue Isotopen brachte (31).

[1]) Auch die Berücksichtigung der Linsenwirkung der Ablenkfelder ergibt nach R. Herzog (90) schmälere Linien.

c) Astons zweite Apparatur.

Gerade die Abweichungen der Isotopengewichte M von den Massenzahlen m sind von hervorragendem Interesse, da sie mit Hilfe des Satzes von der Trägheit der Energie unter geeigneten Annahmen über die Kernbestandteile deren Bindungsenergie liefern. Um sie messen zu können, hat Aston (33) den schon beschriebenen Präzisionsapparat konstruiert, in dem er sowohl Auflösungsvermögen als Meßgenauigkeit bedeutend zu steigern imstande war. Dies wurde erreicht durch Verkleinerung der Schlitzweite und Vergrößerung des Schlitzabstandes auf die früher angegebenen Maße sowie durch Vergrößerung von Θ_0 auf $^1/_6$ im Bogenmaß bei gleichzeitiger Vergrößerung von φ, so daß wieder im Mittel $\varphi = 4\Theta$ blieb. Ferner wurde versucht, eine Geschwindigkeitsfokussierung zweiter Ordnung zu erreichen, indem die Eintrittsseite des Magnetfeldes die aus Fig. 13 ersichtliche Krümmung erhielt.

Fig. 15 (s. Tafel VIII) zeigt einige mit dieser Apparatur erhaltene Massenspektren. Die Länge der Spektren ist fast 16 cm und umfaßt etwas mehr als eine Oktave. Wie z. B. Spektrum I oder VI zeigen, ist die Verteilung der ganzen Länge nach erstaunlich linear. Für 1 Proz. Massenänderung variiert die Dispersion von 1,5 mm an dem am meisten abgelenkten (linken) Ende bis etwas mehr als 3 mm am anderen Ende der Platte. Auf der Fig. 15 ist diese Änderung leicht an Hand des natürlichen Doubletts bei der Massenzahl *16* (O und CH_4) zu verfolgen (links und in der Mitte vom Spektrum IV, in der rechten Hälfte von I und am rechten Ende von III). Das Auflösungsvermögen ist genügend um Massen, die sich um 1/600 unterscheiden, zu trennen und ist, wie die Theorie erwarten läßt, nicht sehr verschieden an den beiden Enden. Da die Linien unregelmäßig gekrümmt sind und ihre Form entlang des Spektrums verändern, ist es nicht möglich, die Massenverhältnisse direkt, wie früher bei der ersten Methode, durch Messung der Entfernungen D von einem Bezugspunkt zu bestimmen, da eine Genauigkeit von 1:10000 angestrebt wird. Diese hohe Genauigkeit kann nur erreicht werden bei der Messung der Distanz von Linien etwa gleicher Intensität und daher gleicher Form, wenn diese ganz nahe beisammen liegen. Die Ausmessung dieser kurzen Liniendistanzen geschieht mit einem für diesen Zweck besonders geeigneten Komparator. Aber auch die zweite Methode der Koinzidenzen oder des „Einschließens" ist, wenn so hohe Genauigkeit verlangt wird, nicht mehr in der früheren Form zu verwenden. Denn infolge des schon früher erwähnten Polarisationseffektes an den Platten des Ablenkkondensators wird die Feldstärke E nicht mehr genau genug durch die angelegte Spannung gemessen. Die Einschließungsmethode ergab eine Abweichung des Massenverhältnisses $H:H_2$ vom Wert 1:2 von mehreren Teilen in 1000, die zwar mit reinen vergoldeten Plattenoberflächen auf $5 \cdot 10^{-4}$ herabgedrückt werden konnte, aber immer noch zu groß war. Messungen, solange der Effekt noch stärker war, zeigten jedoch, daß er sehr konstant blieb, solange die Entladungsbedingungen nicht geändert wurden. Aston benutzt daher in den im folgenden beschriebenen Methoden die Strahlen selbst, um das Verhältnis der Feldstärken zu messen.

α) Messung der Packungsanteile.

Ausgehend von der Ganzzahligkeitsregel, wird das Isotopengewicht angesetzt in der naheliegenden Form:

$$M = m\,(1 + \pi)\,, \qquad (7)$$

wo π – der Packungsanteil – eine kleine Größe ist, die in zweiter Ordnung zu vernachlässigen ist. (Sie wird von Aston stets in 10^4 Atomgewichtseinheiten angegeben.) Hierbei ist zu bemerken, daß im Massenspektrographen die Massen von Ionen gemessen werden, die noch, wo dies notwendig ist, um die Masse $M_e = 5{,}4 \cdot 10^{-4}$ des Elektrons korrigiert werden müssen, um auf die Massen der neutralen Atome zu kommen. Der Packungsanteil des Ions ist $\pi' = \pi - \frac{M_e}{m}$, wo für m bei doppelt geladenen Ionen die halbe Massenzahl gesetzt werden muß. Die Genauigkeit, mit der die Linienabstände vom Bezugspunkt gemessen werden können, genügt, um die Massenzahlen m sowie die Werte der Dispersionskonstanten für die einzelnen Punkte zu bestimmen. Die letzteren liegen in dem benutzten Bereiche auf einer Geraden, so daß die Interpolation leicht ist. Exakte Linienvergleichung kann aber, wie erwähnt, nur bei Doubletts gleicher Intensität erfolgen. Die zu vergleichenden Massen der Linien x und a werden daher so photographiert, daß bei konstantem Magnetfelde auf derselben Platte zwei Aufnahmen mit Feldern E und E' gemacht werden, die etwa im Verhältnis der Massenzahlen stehen, so daß beide Linien in bequem meßbarer Doublettform nebeneinander zu liegen kommen. Um von kleinen zeitlichen Schwankungen des Magnetfeldes unabhängig zu sein, werden die felderzeugenden Spannungen V und V' durch einen speziellen rotierenden Unterbrecher in raschem Wechsel während der ganzen Expositionsdauer angelegt, wobei die relative Dauer so geregelt werden kann, daß beide Linien nahezu gleiche Intensität erhalten.

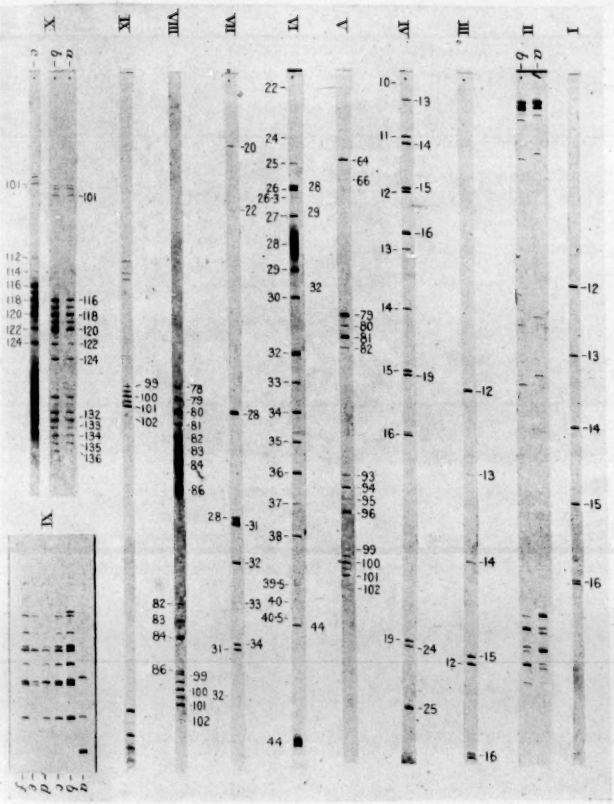


Fig. 15.

Bei idealer Koinzidenz, die aber auf der Platte nicht feststellbar wäre, ist $M_x \cdot E' = M'_a \cdot E$. Durch Messung des Längenintervalles zwischen x und a im Komparator und Multiplikation mit dem Wert der Dispersionskonstanten für den Mittelpunkt des Intervalles erhält Aston den entsprechenden prozentuellen Zuwachs $\left(\frac{\Delta M}{M}\right)$ in Masseneinheiten; d. h. wir haben M' durch $M\left(1+\frac{\Delta M}{M}\right)$ zu ersetzen, um von der Koinzidenzbeziehung Gebrauch machen zu können. Diese enthält jedoch noch die wegen des Polarisationseffektes durch die Spannungen V und V' nicht genau genug meßbaren Felder E und E'. Um diese zu eliminieren, werden zwei andere Linien b und c, deren Massenverhältnis genau bekannt ist, mit denselben Spannungen evtl. auf einer zweiten Platte möglichst im selben Bereich aufgenommen, um von Fehlern in der Dispersionskonstante unabhängig zu sein. Das kann durch Wahl eines zweiten konstanten Wertes der Magnetfeldstärke erreicht werden. Damit diese beiden Linien ebenfalls ein enges Doublett bilden, müssen sie so ausgesucht werden, daß ihre Massenzahlen im gleichen oder, wenn sich das nicht erreichen läßt, in nahezu demselben Verhältnis stehen wie die von x und a; d. h. es muß gelten:

$$m_x \cdot m_c = m_a \cdot m_b (1+\varepsilon), \tag{8}$$

wo ε eine kleine Größe ist. Da außer den Spannungen V und V' auch die Entladungsbedingungen konstant gehalten werden, ist für beide Aufnahmen E und E' dasselbe und:

$$\left.\begin{aligned} M_x \cdot E' &= M_a\left[1+\left(\frac{\Delta M}{M}\right)_1\right]\cdot E; \\ M_b \cdot E' &= M_c\left[1+\left(\frac{\Delta M}{M}\right)_2\right]\cdot E. \end{aligned}\right| \tag{9}$$

Durch Division der beiden Gleichungen (9) werden die Unbekannten E und E' eliminiert. Substitution von M durch den Ansatz (7) gibt dann nach den Rechenregeln mit kleinen Größen, da nach Gleichung (8) auch die Massenzahlen herausfallen, folgende Beziehung zwischen den Packungsanteilen der Ionen:

$$(\pi'_x - \pi'_a) - (\pi'_b - \pi'_c) = \Delta - \varepsilon. \tag{10}$$

Hier ist Δ die Differenz oder die Summe der beiden gemessenen Massenintervalle $\frac{\Delta M}{M}$, je nachdem die Linien b und c in der gleichen oder in der umgekehrten Reihenfolge liegen wie x und a. Um die Beziehung zwischen den Packungsanteilen der neutralen Atome zu erhalten, ist in manchen Fällen noch auf der rechten Seite von Gleichung (10) die Elektronenkorrektur

$$\left.\begin{aligned} &M_c\left[\left(\frac{1}{m_x}-\frac{1}{m_a}\right)-\left(\frac{1}{m_b}-\frac{1}{m_c}\right)\right] \\ &= M_c \cdot \frac{(m_x - m_a)-(m_b - m_c)}{m_a \cdot m_b} \end{aligned}\right| \tag{11}$$

hinzuzufügen. Die rechte Seite von Gleichung (11) gilt streng nur für den Fall $\varepsilon = 0$.

Für die ersten so gemessenen Packungsanteile müssen natürlich über die Packungsanteile der Bezugslinien a, b, c gewisse Voraussetzungen gemacht werden. Dazu benutzt Aston die Tatsache, daß die Massen von Molekülen sich additiv aus denen der Atome zusammensetzen, da die Bindungsenergie der Moleküle um viele Größenordnungen unter der Meßgenauigkeit liegen; d. h. der Packungsanteil eines Moleküls

$$\pi_{\text{Mol.}} = \frac{\sum m_i \pi_i}{\sum m_i}, \tag{12}$$

wenn m_i und π_i Massenzahl und Packungsanteil des $i$ten Verbindungspartners bezeichnen. Ferner sind die Packungsanteile von einfach und doppelt geladenen Ionen identisch. Können daher als Vergleichslinien b und c Atom und Elementmolekül (H und H_2 oder C und C_2 usw.) oder einfach und doppeltgeladene Atome (O^+ und O^{++} oder C^+ und C^{++} usw.) gewählt werden, so ist $\pi_b - \pi_c = 0$. Ferner wird definitionsgemäß der Packungsanteil von ^{16}O gleich Null gesetzt. Die Wahl dieses Isotopes als Standard hat eine Reihe von Vorteilen. Es liegt am genauesten in der Mitte der ganzen Skala, d. h. $^1H : {}^{16}O \doteq {}^{16}O : {}^{238}U$, was die Genauigkeit der Massenvergleichung sehr erleichtert. Bei dieser Wahl sind die Packungsanteile am kleinsten und fast ebenso oft positiv wie negativ, während z. B. bei der Wahl des Wasserstoffs oder des Protons als Standard die Packungsanteile alle vom selben Vorzeichen und bedeutend größer wären, so daß deren Behandlung als kleine Größen nicht mehr so genau erlaubt wäre. Ferner spricht auch die praktische Identität mit der Skala der Atomgewichte für diese Wahl.

Da für die erste zu messende Linie x die Vergleichslinien so gewählt werden müssen, daß $\pi_b - \pi_c = 0$, kommt praktisch für das Verhältnis ihrer Massenzahl zu der von a nur 1:2 oder umgekehrt in Frage. Da ferner $\pi_a = 0$ sein muß, d. h. für a eine der immer gleichzeitig auftretenden Linien 8, 16 oder 32 von Sauerstoff (O^{++}, O^+ oder O_2^+) gewählt werden muß und die Linie von x von diesen gut unterschieden sein soll, kommt dafür nur die Massenzahl 4 oder 64 in

Betracht. Aston (33) wählt daher als erstes zu messendes Element He und die Vergleichslinien O^{++} für a, C^{++} für b und C^{+} für c. Damit ist ε in Strenge gleich Null, was die Meßgenauigkeit wesentlich erhöht. Das Mittel aus vier Messungen ergibt für die Differenz Δ der beiden Intervalle 5,2; dazu kommt die Elektronenkorrektur nach Gleichung (11) $^1/_{24} M_e = 0{,}2$, somit $\pi_{He} = 5{,}4$ und daraus das Isotopengewicht nach Gleichung (7) $M_{He} = 4{,}00216$.

Für das zweite zu messende Isotop kann nun He für a gewählt werden; da noch immer $\pi_b - \pi_c = 0$ sein muß, muß es zu ^4He im Verhältnis 1:2 stehen. Daher wird $^1H_2$ genommen und als Vergleichslinien ^1H für b und $^1H_2$ für c. Da wieder $\varepsilon = 0$ ist, ist nach Gleichung (10) Δ, für das sich aus drei Messungen im Mittel 73,73 ergab, gleich der Differenz der Packungsanteile von $^1H^+$ und $^4He^+$. Da die Spannungen zur Erhöhung der Genauigkeit so gewählt waren, daß die $^1H_2$-Linie in beiden Doubletts auf derselben Seite lag, ist Δ hier die Summe der beiden Massenintervalle $\frac{\Delta M}{M}$. Die Elektronenkorrektur (11) ergibt $-^1/_4 \cdot M_e = -1{,}35$ und daher $\pi_H - \pi_{He} = 72{,}4$ oder mit dem früheren Wert von π_{He} für $\pi_H = 77{,}8$, und daraus nach Gleichung (7) $M_H = 1{,}007781)$.

Für die folgenden Isotopen ist für die Vergleichslinien nicht mehr das Verhältnis 1:2 vorgeschrieben. Es gelangt ^{12}C zur Messung mit den Vergleichslinien O^{++} für a, OH_2^+ für b und für c wird wieder $^{12}C^+$ selbst gewählt. Wieder ist $\varepsilon = 0$. Das Mittel aus vier Messungen ergibt für die Differenz Δ den Wert $-2{,}7$. Da die Elektronenkorrektur (11) hier zu vernachlässigen ist, ist nach Gleichung (10) $2\pi_C - \pi_{H_2O} = -2{,}7$. Mit dem Packungsanteil des Wassermoleküls – nach Gleichung (12) gleich 8,7 – ergibt sich $\pi_C = 3{,}0$ und daraus nach Gleichung (7) $M_C = 12{,}0036$.

Im allgemeinen können die Vergleichslinien nicht immer so gewählt werden, daß $\varepsilon = 0$ ist, was die Genauigkeit der Messung etwas beeinträchtigt. So kann z. B. für das leichtere Isotop von B noch das exakte Verhältnis

$$^{10}B \cdot {}^{12}C = {}^{16}O^{++} \cdot {}^{12}C\,{}^1H_3$$

benutzt werden, während für das schwerere Isotop bereits das nicht mehr exakte Verhältnis $^{11}B \cdot {}^{12}C\,{}^1H \doteq {}^{12}C \cdot {}^{12}C$ zur Verwendung gelangen muß, wobei die Resultate durch die Beziehung $^{11}B \cdot {}^{11}B \doteq {}^{12}C \cdot {}^{10}B$ überprüft und in Übereinstimmung gefunden wurden. Weitere Beispiele hierfür sind (s. Fig. 15, Tafel VIII) $^{19}F \cdot {}^{12}C\,{}^1H_3 \doteq {}^{12}C_2 \cdot {}^{12}C$ für F (Spektrum III und IV);

$$^{31}P \cdot {}^{31}P \doteq {}^{12}C\,{}^{16}O \cdot {}^{31}P\,{}^1H_3 \text{ für } P$$

(Spektrum VII); die recht genaue Beziehung $^{81}Br^{++} \cdot {}^{12}C\,{}^1H \doteq {}^{12}C\,{}^{16}O_2 \cdot {}^{12}C$ für das schwerere Isotop von Br (Spektrum VI);

$$^{86}Kr^{++} \cdot {}^{81}Br \doteq {}^{12}C\,{}^{16}O_2 \cdot {}^{79}Br$$

(Spektrum XIa und f) und

$$^{86}Kr \cdot {}^{12}C\,{}^1H_3 \doteq {}^{198}Hg^{++} \cdot {}^{12}C\,{}^1H$$

(Spektrum VIII) für das schwerste Kr-Isotop.

Dieses von Aston (33) als Methode III bezeichnete Verfahren der Doppelspektren ist das am allgemeinsten anwendbare, für das das Instrument entworfen wurde. Methode I, bei der natürliche Doubletts zur Messung gelangen, ist ein Spezialfall davon, bei dem $E = E'$ und daher nur die erste Gleichung (9) angewendet wird. Es sind daher keine Vergleichslinien b und c notwendig und da auch die Elektronenkorrektur 0 ist, ist die Differenz der Packungsanteile gleich dem gemessenen Intervall $\frac{\Delta M}{M}$. Ein Beispiel hierfür ist das Doublett $^{16}O - {}^{12}C\,{}^1H_4$ bei der Massenzahl 16 (s. z. B. Spektrum I), mit dem Aston den Packungsanteil von ^{12}C überprüfte.

Noch eine andere Methode (II „Serienverschiebung") kann Aston dort anwenden, wo die zu vergleichenden Massen eine arithmetische Reihe bilden, deren Differenz nicht zu groß ist. Beispiele hierfür sind die Messung des Packungsanteiles des leichteren Br-Isotopes mit Hilfe der Reihe ^{79}Br, $^{79}Br\,{}^1H$, ^{81}Br, $^{81}Br\,{}^1H$ (Spektrum IIa und b) oder die Abweichungen von der Ganzzahligkeit für die Kr-Isotopen mit Hilfe der Reihe der geraden Isotopen (Spektrum XIb, c, d und e). Zwei Spannungen, die jetzt entsprechend der Differenz der benutzten Reihe nur um wenig voneinander verschieden zu sein brauchen, erzeugen ein passendes Doppelspektrum der Reihe, das mit verschiedener relativer Dauer der Spannungen so oft aufgenommen wird, bis für jedes Linienpaar ein Doublett gleicher Intensität entstanden ist. Der Vorteil dieser Methode ist der, daß der Wert der Dispersionskonstanten nicht genau bekannt zu sein braucht. Würden alle Linien exakt eine arithmetische Reihe bilden, so müßte, vorausgesetzt, daß sich die Dispersionskonstante bloß linear ändert, der Doublettabstand 80,81 gleich sein dem Mittel der Doublettabstände 79,80 und 81,82. Wo, wie in diesem Falle, dies nicht zutrifft, gibt die

1) Bei dem großen Packungsanteil des ^1H wären eigentlich auch die Glieder der 2. Ordnung bei Gleichung (10) zu berücksichtigen und daher noch ein Glied $\Delta^2 \cdot (1 - x)$ hinzuzufügen, wo $x = \left(\frac{\Delta M}{M}\right)_1 \Delta$. Da $0 < x < 1$, liegt π_H zwischen 77,8 und 78,3, je nach dem von Aston nicht angegebenen Werte von $\left(\frac{\Delta M}{M}\right)_1$. Jedoch liegt die Korrektur wohl innerhalb der Meßfehler.

Abweichung vom so gemessenen Mittel sofort die gesuchte Beziehung zwischen ^{79}Br und ^{81}Br. Dagegen zeigen die Messungen, daß die fünf geraden *Kr*-Isotopen eine arithmetische Reihe bilden mit einer Genauigkeit, die noch besser ist als $1:10^4$. Man überlegt sich leicht, daß hier die Abweichungen von der Ganzzahligkeit also die Produkte $m \cdot \pi$ gemessen werden. Zur Bestimmung von Packungsanteil oder Isotopengewicht müssen hier natürlich die Daten des einen Isotops nach der früheren Methode gemessen sein.

Die Astonsche Methode der Messung der Packungsanteile wurde hier deshalb in einiger Ausführlichkeit wiedergegeben, da man in der Literatur manchmal die Meinung vertreten findet, daß von Aston direkt die Verhältniszahlen der Isotopengewichte gemessen und daraus die Packungsanteile als besonders charakteristisch für die Bindungsenergie der Kerne berechnet werden, während gerade das Umgekehrte der Fall ist. Die Packungsanteile π haben vor den Abweichungen $m \cdot \pi$ von der Ganzzahligkeit den Vorteil, daß sie fast denselben experimentellen Fehler auf der ganzen Skala der Elemente aufweisen, während der Fehler in den $m \cdot \pi$ für *Hg* z. B. 200 mal größer ist als für ^1H. Den Packungsanteil eines Atoms x, bezogen auf ein Standardelement E, dessen Packungsanteil definitionsgemäß gleich Null ist, wollen wir mit ${}^E\pi_x$ bezeichnen. Er stellt mit c^2 multipliziert den verhältnismäßigen Gewinn oder Verlust an Energie dar, wenn die Kernbindung von E auf das fragliche Element x geändert wird. Für die Umrechnung der Packungsanteile von einem Standard E (z. B. Sauerstoff) auf ein anderes E' (z. B. Helium oder Wasserstoff) gilt streng:

$$ {}^{E'}\pi_x \cdot (1 + {}^E\pi_E) = {}^E\pi_x - {}^E\pi_{E'} \qquad (13) $$

oder näherungsweise:

$$ {}^{E'}\pi_x = {}^E\pi_x - {}^E\pi_{E'} - {}^E\pi_{E'} \, {}^E\pi_x + {}^E\pi_{E'}^2 = {}^E\pi_x - {}^E\pi_{E'} . \qquad (13a) $$

Hierbei ist zu beachten, daß im Falle des Wasserstoffs oder des Neutrons als eines der Standardelemente infolge des abnorm großen Packungseffektes bei der von Aston erreichten hohen Genauigkeit auch die Glieder zweiter Ordnung berücksichtigt werden müssen.

Für Kernreaktionen oder Fragen des Kernaufbaues ist der Massendefekt, der aus den Packungsanteilen errechnet werden kann, von Wichtigkeit. Der Massendefekt gegenüber den (hypothetischen) Kernbestandteilen wird definiert[1]) als die Differenz des Summengewichtes der Kernbausteine und des Gewichtes des fraglichen Kernes. Er wird in g gemessen und gibt mit c^2 multipliziert die Bindungsenergie der Bausteine in dem untersuchten Kern. Da die Bindungsenergie der Hüllenelektronen vernachlässigbar ist, erhält man den Massendefekt am einfachsten, indem man im Summengewicht die Massen der eigentlichen Kernbausteine (α-Teilchen, Protonen usw.) durch die entsprechenden Isotopengewichte (von He, ^1H usw.) und das Gewicht des untersuchten Kernes durch sein Isotopengewicht ersetzt. Kennzeichnet der Index $i = 1, 2 \ldots s$ Isotopengewicht, Massenzahl und Packungsanteil des $i$ten Kernbausteines, so ist: $\sum_1^s n_i m_i = m_x$, worin die ganze Zahl n_i angibt, wie oft der $i$te Kernbaustein vorkommt. Der Massendefekt ΔM gegenüber diesen Kernbausteinen ist dann:

$$ \left.\begin{aligned} \Delta M &= \frac{E}{m_E}\left[\sum_1^s n_i {}^E M_i - {}^E M_x\right] \\ &= \frac{E}{m_E}\sum_1^s n_i m_i ({}^E\pi_i - {}^E\pi_x), \end{aligned}\right| \qquad (14) $$

wenn E das Gewicht des Standardelementes in g und m_E dessen Massenzahl bedeutet.

β) Messung der relativen Häufigkeiten.

Außer den Packungsanteilen hat Aston in seinem zweiten Massenspektrographen auch eine Reihe sehr exakter Messungen der relativen Häufigkeiten der Isotopen eines Elementes durchgeführt und mit deren Hilfe die physikalischen Atomgewichte berechnet. Am verläßlichsten würde wohl eine Messung der elektrischen Ladungen durch für die Isotopen getrennte Auffänger erscheinen. Technische Schwierigkeiten und die Überlegung, daß das Instrument dann für längere Zeit für die normale photographische Messung unbrauchbar wäre, ließen Aston (34) sich für eine photometrische Methode entscheiden. Dieser Methode liegt die Annahme zugrunde, daß der photographische Effekt des Isotops A von dem des Isotops B nicht zu unterscheiden ist. Das gilt nur annähernd, aber da die Isotopenmassen besonders bei den schwereren Elementen nur um wenige Prozent verschieden sind und sie bei der Astonschen Methode gleiche Energie besitzen, wird diese Annahme kaum zu ernstlichen Fehlern führen. Ferner muß die Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes vorausgesetzt werden, das bekanntlich für Lichtquanten nicht streng, für Elektronen und Kanalstrahlen jedoch mit genügender Genauigkeit zu gelten scheint. Mit anderen Worten, wenn bei konstanter Strahlenquelle das Isotop B bei R mal so langer Exposition denselben photographischen Effekt gibt wie A, wird die relative

[1]) Siehe z. B. F. G. Houtermans, Erg. d. exakt. Naturw. **9**, S. 189, 1930.

Häufigkeit von A zu B gleich R sein. Für die Aufnahmen wurden zunächst (32, 34, 35) planparallele „Paget-Half-Tone"-Platten, später (36 ff.) die sog. „Q"-Platten der Ilford Company, die eine 5- bis 7mal größere Empfindlichkeit für Kanalstrahlen zeigen, verwendet. Schumann-Platten, die noch eine bis zu 20mal größere Empfindlichkeit als „Q"-Platten haben können, erweisen sich für die photometrische Ausmessung ungünstig, werden jedoch zum Nachweis schwacher Isotopen benutzt. Im Photometer wird für jede Linie der maximale Schwärzungswert und nicht die Integralintensität abgelesen. Da die Breite der Linien wegen der Richtungsverbreiterung auch bei idealer Geschwindigkeitsfokussierung entlang der Platte wächst, muß bei Vergleichung der Intensität zweier entfernter Linien eine Korrektur für die Stellung der Linie auf der Platte angebracht werden.

Um die Gradationskurve der Platten für Kanalstrahlen aufzunehmen, wird nun eine bestimmte Linie (z. B. $^1H_2$, ^{84}Kr, ^{132}X oder ^{200}Hg) so exponiert, daß an die Platten des elektrischen Feldes abwechselnd zwei Spannungen V und V' angelegt werden, die sich etwa um $^1/_2$ Proz. voneinander unterscheiden. Das gibt bei dem guten Auflösungsvermögen des Massenspektrographen ein gut getrenntes Dublett, dessen Komponenten aber nahe genug sind, um genau vergleichbar zu sein. Das Verhältnis der Gesamtdauer der beiden Expositionen, die, um die Inkonstanz der Strahlenquelle auszugleichen, intermittierend eingeschaltet werden, kann durch einen speziellen rotierenden Schalter genau geregelt werden. Ein Fehler, der dadurch entsteht, daß jetzt zwei etwas verschiedene Ausschnitte aus den Thomson-Parabeln zur Vergleichung gelangen, ist nicht zu befürchten. Denn erstens gibt die verwendete kugelförmige Entladungsröhre an und für sich eine sehr gleichförmige Intensitätsverteilung entlang des elektrischen Spektrums und zweitens wird auch dieser minimale Unterschied dadurch eliminiert, daß stets das Mittel aus zwei Messungen mit vertauschten Spannungen V und V' genommen wird. Auf diese Weise wird die Abhängigkeit der Photometerablesung gegenüber dem log (Intensität mal Expositionszeit) experimentell aufgenommen. Sie erweist sich für die oben genannten Ionen für verschieden lange Strecken linear.

Um die relative Häufigkeit (r.H.) zweier Isotopen zu finden, werden nach der Methode der intermittierenden Expositionen zwei Bilder von vergleichbarer Intensität entworfen; d. h. die Linien beider Isotopen müssen auf das lineare Stück der log-Kurve des betreffenden Elementes fallen. Die Differenz der Photometerablesungen, die in der Regel das Mittel aus 6 bis 7 Einzelaufnahmen sind, geben dann mit Hilfe der log-Kurve die r.H. der beiden Isotopen, nachdem noch die früher erwähnte Korrektur für die Stellung der Linie auf der Platte angebracht wurde. Bei schwachen Isotopen muß auch noch für die Überstrahlung von benachbarten häufigen Isotopen korrigiert werden. Je geringer die r.H. eines bestimmten Isotopes ist, desto größer wird also auch der Fehler in der Messung derselben sein. Für die Bestimmung des Atomgewichtes aus den r.H. und den Isotopengewichten werden aber große Fehler in der Häufigkeit seltener Isotope automatisch gerade durch die Seltenheit kompensiert. Ferner wird der Effekt systematischer Fehler für jede symmetrische Gruppe von Isotopen verschwinden und je größer die Anzahl der Isotopen auf jeder Seite des Mittels ist, um so mehr wird man auch erwarten können, daß die zufälligen Fehler sich aufheben. Bei den schweren Elementen, bei denen die erste der beiden früher genannten Voraussetzungen der Häufigkeitsbestimmung besser erfüllt ist, werden nach Aston die drei Quellen der Unsicherheit der Messung des physikalischen Atomgewichtes: Packungsanteil, Wechsel der Skala von $^{16}O = 16$ auf $O = 16$ und r.H. jede etwa denselben Wert von $1 : 10^4$ haben.

γ) Astons Arbeiten mit dem zweiten Apparat.

Mit dem zweiten (Präzisions-) Massenspektrographen hat Aston eine Reihe von Messungen des Packungsanteiles und der Häufigkeit von Isotopen durchgeführt, sowie neue Isotopen entdeckt. Die Packungsanteile geben gegen die Massenzahlen aufgetragen eine glatte Kurve (s. Fig. 30), aus der für die physikalische Atomgewichtsbestimmung die Packungsanteile derjenigen Elemente interpoliert werden, deren Messung noch nicht möglich war. Für die leichten Elemente enthält die Kurve einen zweiten Ast, auf dem die Isotopen ^4He, ^{12}C und ^{16}O liegen, was auf eine stabilere Gebundenheit der Kernbestandteile dieser Elemente zurückgeführt wird. Die Häufigkeitsmessungen haben zwar keine Gesetzmäßigkeiten allgemeiner Natur ergeben, jedoch eine physikalische Methode der Atomgewichtsbestimmung geliefert, die mit den besten chemischen Methoden vergleichbar ist und in manchen Fällen zu einer Revision der internationalen Werte geführt hat. Vor den chemischen Methoden hat sie den Vorteil, daß im allgemeinen Reinheit nicht von Wichtigkeit ist und die benötigte Materialmenge gewöhnlich nur einen Bruchteil eines mg beträgt.

Die einzelnen Veröffentlichungen enthalten: neue Isotopen von S, Sn, X und Hg sowie die Messung der Packungsanteile und Berechnung

der Isotopengewichte von ^1H, ^4He, ^{10}B, ^{11}B, ^{12}C, ^{14}N, ^{16}O, ^{19}F, ^{20}Ne, ^{22}Ne, ^{31}P, ^{35}Cl, ^{37}Cl, ^{36}A, ^{40}A, ^{75}As, ^{79}Br, ^{81}Br, ^{78}Kr, ^{80}Kr, ^{82}Kr, ^{83}Kr, ^{84}Kr, ^{86}Kr, ^{127}I, ^{120}Sn, ^{134}X und ^{200}Hg (33); die r.H. der Isotopen von *Kr*, *X* und *Hg* und daraus die Atomgewichte dieser Elemente (34); neue Isotopen von *Cr* und *Mo* und Bestätigung der von Dempster (47) gefundenen Isotopen des *Zn* nebst zwei neuen, die jedoch kürzlich von Bainbridge (68) als Hydride nachgewiesen wurden, ferner die r.H. der Isotopen von *Zn*, *Sn*, *Cr* und *Mo* und daraus die Atomgewichte dieser Elemente sowie vergebliche Versuche an *Cd* und *Ge* (35); neue Isotopen von *Ru*, *Te*, *W*, *Re*, *Os*, *Ge* [von denen drei von Bainbridge (75) als Hydride erkannt wurden], die Packungsanteile von ^{78}Se, ^{80}Se, ^{28}Si, ^{184}W, ^{190}Os, ^{192}Os, ^{126}Te, ^{128}Te und ^{187}Re, die r.H. der Isotopen von *Se*, *Br*, *B*, *W*, *Sb*, *Os*, *Ru*, *Te*, *Ge*, *Re* und *Cl* und daraus die Atomgewichte dieser Elemente (36); neue Isotopen von *Sr*, *Ba*, *Tl* und *U* (einfach), die Packungsanteile von ^{133}Cs, ^{138}Ba, ^{203}Tl und ^{205}Tl, die r.H. der Isotopen von *Cs* (einfach), *Sr*, *Li*, *Rb*, *Ba*, *Se* (einfach) und *Tl* und daraus die Atomgewichte dieser Elemente (37); die Isotopenzusammensetzung und das Atomgewicht von *Pb* aus verschiedenen Quellen (38); die r.H. der Isotopen von *O* (39); die Packungsanteile von ^{93}Nb und ^{181}Ta (40) und schließlich neue Isotopen der seltenen Erden *Nd*, *Sm*, *Eu*, *Gd*, *Tb*, *Dy*, *Ho*, *Er*, *Tu*, *Yb* und *Cp* (41), sowie von *Hf*, *Ti*, *Ca*, *Zr*, *Rh*, *Th* und *Sm* (41a).

d) Arbeiten anderer Autoren.

Außer von Aston selbst wurde seine Methode für die Isotopenforschung nur von da Costa (42) benutzt, der schon vor Astons zweitem Massenspektrographen einen Apparat aufstellte, in dem er die Isotopengewichte einiger leichter Elemente mit einer Genauigkeit von 1:3000 messen konnte, meist gegen $He = 4$ als Standard. Seine von Aston (33) auf $^{16}O = 16$ umgerechneten Resultate für die *Li*-Isotopen blieben bis in allerjüngster Zeit die einzigen Messungen für dieses Element. Ferner hat K. J. Jakowlew (43) in einer Astonschen Apparatur durch getrenntes Auffangen der Ionen eine makroskopische Isotopentrennung der *Ne*-Isotopen 20 und 22 durchgeführt; leider reichte die Dispersion des verwendeten optischen Spektrographen nicht aus, um Unterschiede in den beiden Spektren festzustellen. Auch im Norman Bridge Labor. wurde ein Astonscher Massenspektrograph für ähnliche Untersuchungen, wie sie Eisenhut und Conrad (15) durchgeführt haben, aufgestellt; jedoch sind Publikationen dem Referenten nicht bekannt geworden. Für die e/m-Bestimmung von Atomtrümmern und natürlichen *H*-Strahlen hat G. Stetter (44) einen Astonschen Massenspektrographen benutzt, den er für die speziellen Anforderungen dieser Versuche entsprechend umkonstruierte.

3. Richtungsfokussierung.

a) Allgemeines und Dempsters Arbeiten.

Etwa gleichzeitig mit Aston entwickelte A. J. Dempster (45) eine andere Methode der Kanalstrahlanalyse, in der er die von J. Classen bei der e/m-Bestimmung von Elektronen benutzte Richtungsfokussierung eines schwach divergierenden Strahlenbündels im Magnetfelde nach 180° verwendete. Diese geht wohl am einfachsten aus Fig. 16 hervor, die durch Drehung

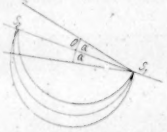


Fig. 16.

der Kreisbahn des Mittelstrahles um den kleinen Winkel $\pm\alpha$ um S_1 als Zentrum entsteht. Die Ionen werden durch schwaches Verdampfen der zu untersuchenden Metalle oder deren Salze und gleichzeitiges Elektronenbombardement gebildet und durchlaufen alle dasselbe Potential V, das zwischen A und S_1 (s. Fig. 17) angelegt wird. Das

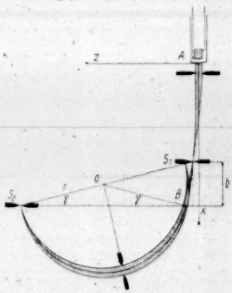


Fig. 17.

elektrische Spektrum der Parabelmethode würde also nur aus einem Punkt bestehen. Zur weiteren Analyse genügt daher ein Magnetfeld allein. Die Gleichungen sind die bekannten:

$$\frac{m v_0^2}{2} = eV\,; \quad \frac{1}{r} = \frac{e}{m v_0} H_0$$

daher:

$$\frac{m'}{e} = \frac{H_0^2 r^2}{2V}\,. \tag{15}$$

Da H_0, die Feldstärke des homogenen Magnetfeldes, konstant gehalten wird, sind die Massen den Spannungen umgekehrt proportional und die Vergleichung der Isotopengewichte kann im Prinzip mit der Genauigkeit von Spannungsmessungen geschehen.

Da die Strahlen sich von der Anode A bis zum Eintritt in das homogene Feld im Streufeld des verhältnismäßig starken Elektromagneten bewegen müssen, würden sie bei B bereits um eine kleine Strecke verschoben und um einen kleinen Winkel abgelenkt sein, was genügen könnte, um die Richtungsfokussierung zu zerstören und den Wert von r in Gleichung (15) unsicher zu machen. Diese Schwierigkeit überwand Dempster durch den einfachen Trick, den Eingangsschlitz S_1 um die Strecke b vor den Beginn des homogenen Feldes zu setzen. Offenbar durch eine Überlegung, wie sie der Fig. 16 zugrunde liegt, geleitet, behauptet Dempster, daß die Fokussierungsbedingung die sei, daß $S_1 O S_2$ auf einer Geraden liegen. Obwohl die Bahnen jetzt zum Teil aus einem nicht kreisförmigen Stücke bestehen, gilt dies sicher, solange die Einwirkung des Streufeldes klein ist. b berechnet Dempster folgendermaßen: Es ist $\tan\gamma$ einerseits gleich $b/2r$, andererseits gleich der Neigung der Bahntangente bei B. Diese addiert sich aus dem Ablenkungswinkel zwischen K und S_1, wo gleichzeitig das longitudinale elektrische Feld wirkt, und dem Ablenkungswinkel zwischen S_1 und B. Einmalige Integration der Bewegungsgleichung:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = e\frac{V}{\overline{AS_1}}$$

und

$$m\frac{d^2z}{dt^2} = eH\frac{dx}{dt}$$

ergibt für die erste Strecke mit Hilfe von Gleichung (15):

$$\left(\frac{dz}{dx}\right)_{S_1} = \frac{1}{rH_0}\int_K^{S_1} H(x)\,dx \qquad (16)$$

und da die gleiche Formel auch für die zweite Strecke gilt, d. h. für Partikeln, die sich nur in einem Magnetfelde bewegen, so ist

$$b = \frac{2}{H_0}\int_K^B H(x)\,dx.$$

Die Ausmessung des Streufeldes, das bei K durch einen sekundären Magneten auf o reduziert wurde, ergab b zu 0,93 cm. Dementsprechend wurde S_1 um diese Distanz vor das homogene Magnetfeld gesetzt. Zweimalige Integration [vgl. Gleichung (1a)] liefert die Verschiebung in der z-Richtung zwischen S_1 und B. Sie ergab sich zu 0,25 mm. Um die Hälfte dieses (zu vernachlässigenden) Betrages wäre der Radius $r(=5\,\text{cm})$ zu korrigieren[1]).

Ideale Richtungsfokussierung und gleiche Schlitzbreiten S bei beiden Schlitzen vorausgesetzt, sollen die Maxima für die einzelnen Massen, wie man sich leicht überlegt, die Form gleichschenkeliger Dreiecke haben, deren Breite bei der halben Höhe gleich S ist, wenn die Abszissen Distanzen repräsentieren. Das Auflösungsvermögen ergibt sich aus der letzten Gleichung (15) zu:

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{2\Delta r}{r} = \frac{2\Delta d}{d} = \frac{2S}{d},$$

wo $d = 2r$. Dempster (45, 46, 47) findet dies qualitativ und quantitativ in seinen Experimenten gut erfüllt, wenigstens für die leichteren Massen. Eine schwache Verbreiterung der Maxima führt Dempster (47), durch Versuche gestützt, auf eine schmale endliche Breite des elektrischen Spektrums zurück (3 Volt bei 900 Volt Beschleunigungsspannung). Er schlägt schon damals Anordnungen vor, die durch ein zusätzliches elektrisches Radialfeld zum analysierenden Magnetfelde, neben der Richtungs- auch Geschwindigkeitsfokussierung erreichen sollen.

Der Nachweis der Ionen am Schlitz S_1 geschieht elektrometrisch mit einer Nullmethode. Der Aufladung des Auffängers durch die positiven Ionen wird das Gleichgewicht gehalten durch den negativen Ionenstrom einer Kammer, der durch β-Teilchen eines radioaktiven Präparates erzeugt wird. Die Zufuhr der letzteren wird durch einen Schlitz mit Mikrometerschraube reguliert. Die Ablesungen der Mikrometerschraube werden in bezug auf den negativen Ionisationsstrom geeicht und geben dann schnelle, reproduzierbare und exakte Messungen des positiven Ionenstromes.

Da auch bei der Dempsterschen Methode von den Thomson-Parabeln Ausschnitte (oder Punkte), die denselben (elektrischen) Abszissen entsprechen, zur Verwendung gelangen, ist eine direkte Messung des Intensitätsverhältnisses der Isotopen möglich. Bei manchen Elementen (vor allem *Li*) findet Dempster (46) jedoch nichtreproduzierbare und sehr veränderliche Intensitätsverhältnisse, die er verschiedenen Verdampfungsgeschwindigkeiten der Isotopen bei verschiedenen Temperaturen und Oberflächenbedingungen zuschreibt.

Von Dempster wurden die Isotopen des *Li* [gleichzeitig mit Aston (27) und G. P. Thomson (13)] und insbesondere des *Mg* (46), ferner

1) Eine genauere Berechnung des Einflusses des Streufeldes s. R. Herzog (90).

die des *Ca* und *Zn* (47) gefunden und die des *K* bestätigt. Die aus den r.H. und den Massenzahlen errechneten Atomgewichte stimmen so gut mit den chemischen überein, daß Dempster (47) bereits an eine Berechnung der Packungsanteile denkt.

b) Neuere Arbeiten.

Die Dempstersche Methode wurde vielfach, so insbesondere von Smyth, Hogness und Lunn, Kallmann u. a. für Untersuchungen der positiven Ionenemission und Erkennung der Ionen bei Elektronenstoßversuchen verwendet. Hier beschränken wir uns auf die Arbeiten, die sich mit Isotopen beschäftigen. M. Morand (48) hat bei einem Versuche, die *Li*-Isotopen in einer Dempsterschen Apparatur makroskopisch zu trennen, die Ionenströme für die beiden Isotopen gleichzeitig gemessen und das Intensitätsverhältnis konstant gefunden, während J. L. Hundley (49), ebenso wie früher G. P. Thomson (13) und Dempster (46), stark variierende Intensitätsverhältnisse bei den *Li*-Isotopen fand. Außer von der Ionenquelle schien das Intensitätsverhältnis insbesondere von der Temperatur stark abzuhängen. Diese Widersprüche wurden später von Bainbridge (53) aufgeklärt. T. R. Hogness und H. M. Kvalnes (50) gelang die Sicherstellung von ^{21}Ne als eines echten Isotopes, das als fraglich schon von Aston (24) angegeben war.

Wichtige Untersuchungen hat K. T. Bainbridge (51, 52, 53, 54) nach der Dempster-Methode durchgeführt. Zunächst (51) erfolgte eine eingehende, jedoch ergebnislose Suche nach einem Ion der Masse 223 oder 224 (Ekazäsium) in *Cs*-Salzen aus Mineralien, in denen das Vorkommen von Ekazäsium vermutet werden konnte. Der Radius ($r = 3{,}2$ cm) und das Auflösungsvermögen $\left(\frac{\Delta m}{m} = 1/42\right)$ waren hier noch klein. Später wurde dies mit Hilfe des großen Magneten des Franklin-Instituts kolossal gesteigert ($r = 9{,}2$ cm, $\frac{\Delta m}{m} = 1/279$ bei Annahme idealer Fokussierung und 1/208 für ein durch den Winkel $\pm 4°$ begrenztes Bündel bei Berücksichtigung der tatsächlich erreichbaren Fokussierung). Mit diesem Apparate hat Bainbridge (52) mit beträchtlicher Schärfe die einfache Zusammensetzung des *Cs* festgestellt. Aus dem chemischen Atomgewicht $Cs = 132{,}81$ würde für den Packungsanteil von ^{133}Cs der ganz aus der Astonschen Kurve (Fig. 30) fallende Wert von $-14{,}3$ folgen oder das Atomgewicht müßte um 0,077 Proz. zu niedrig sein. Bainbridge konnte feststellen, daß keine der Massenzahlen 132, 131, 130 oder 129 mit einer Intensität vorhanden ist, die auch nur $^1/_{10}$ derjenigen beträgt, die notwendig wäre, um die obige Diskrepanz zu erklären. Eine direkte Messung des Packungsanteiles von ^{133}Cs durch Aston (37) ergab den auf der Kurve liegenden Wert $-5{,}0 \pm 2$ und damit das physikalische Atomgewicht zu $132{,}917 \pm 0{,}02$. Damit in guter Übereinstimmung steht der neue chemische Wert 132,91 von G. P. Baxter und J. S. Thomas (223a). Ferner hat Bainbridge (53) das Verhältnis der *Li*-Isotopen in exakter Weise gemessen und eine kritische Suche nach unbekannten Isotopen des *Na* und *K* unternommen, für die er obere Grenzen der r.H. festsetzen konnte. Die Inkonstanz des Verhältnisses der *Li*-Isotopen bei Dempster führt Bainbridge darauf zurück, daß die beiden Isotopen vor Eintritt in das homogene Magnetfeld im Gebiete des Streufeldes bereits verschiedene Bahnen beschreiben, da die Spannung V in zwei Teilen angelegt wird, von denen der eine meist fest bleibt und nur der zweite den Isotopenmassen entsprechend variiert wird. Es findet also schon vor S_1 eine schwache Isotopentrennung statt, die natürlich für die leichten Elemente, wo die prozentuellen Massenunterschiede der Isotopen am größten sind, am stärksten wirkt. Bei schweren Massen hat Dempster auch meistens konstante Verhältnisse gemessen. Die von Hundley (49) gefundene Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von der Temperatur führt Bainbridge darauf zurück, daß bei Hundley offenbar der Ionenstrom raumladungsbegrenzt war, wodurch die effektive Dimension der Ionenquelle beträchtlich größer wird als die physikalische Dimension des die Ionen emittierenden Fadens. Zusammen mit dem früher Gesagten ergibt dies ebenfalls eine Trennung der Isotopen schon vor S_1. Bainbridge gibt als wahrscheinlichen Wert für die r.H. $^7Li : {}^6Li = 11{,}28 \pm 0{,}07$ an, was nach Berücksichtigung des Isotopieeffektes bei der freien Verdampfung 12,187[1]) ergibt. Jedoch finden neuerdings trotz Berücksichtigung der Bainbridgeschen Bedingungen G. P. Harnwell und W. Bleakney (55) für dieses Verhältnis im Mittel 8,4 in Übereinstimmung mit bandenspektroskopischen Messungen. Ferner wurden von Bainbridge (54) an den Alkalimetallen auch photographische Messungen in Verbindung mit elektrometrischen gemacht und der Schwärzungseffekt besonders langsamer (bis zu 460 eV) Strahlen untersucht.

Kallmann und Lasareff (56) berichteten über Isotopenuntersuchungen von *O*, *Ne* und *Cl*. Die Methode war offenbar die Dempstersche,

1) F. W. Aston, Mass-Spectra and Isotopes. S. 110. London, 1933.

jedoch wurde statt V das Magnetfeld H variiert. Sie erhielten durch Vergleich der beiden Maxima von $^{12}C^{16}O$ und $^{12}C^{18}O$ und von $^{1}H_2{}^{18}O$ und $^{1}H_2{}^{16}O$, ferner von $^{16}O_2$ und $^{16}O^{18}O$ einen Mittelwert von $1:630 \pm 8$ Proz. für die r.H. $^{18}O:{}^{16}O$, der praktisch mit dem von Mecke und Childs (113) zusammenfällt. Dagegen ist das von ihnen im Verhältnis zu ^{20}Ne mit einer Häufigkeit von $1:2000$ angegebene neue Ne-Isotop von der Masse 23 bereits von Bleakney (57) sowohl wie Bainbridge (75) widersprochen worden, die beide dafür als obere Grenze $< 1:10^4$ angeben können, so daß es sich bei Kallmann und Lasareff um ein Hydrid ^{22}NeH gehandelt haben muß. Auch ihre Angabe über das wiederholt gemeldete ^{39}Cl (r.H. von $^{39}Cl:{}^{35}Cl = 1:6000$) wird man noch mit Vorsicht aufnehmen müssen. Mit der Dempsterschen Methode arbeiten auch Le Roy, L. Barnes und R. C. Gibbs (58), die in einer Probe von Alkalisulfaten ein Ion von der Masse 220 finden, das sie dem Ekazäsium zuschreiben. Erwähnt sei ferner noch eine Arbeit von H. Murawkin (59), die sich mit einer Ausgestaltung dieser Methode und mit der Ionenemission von Gläsern befaßt. Sie enthält jedoch unter anderem völlig unglaubwürdige Werte für das Verhältnis von $^{16}O:{}^{18}O$.

J. T. Tate, P. T. Smith und A. L. Vaughan (59a) erhalten bei Elektronenstoßversuchen in Acetylen (C_2H_2) auch eine Masse 27, die als $^{12}C^{13}C^{1}H_2$ gedeutet wird; für die r.H. $^{12}C:{}^{13}C$ ergibt sich 100:1 in guter Übereinstimmung mit neueren bandenspektroskopischen Messungen. Bei CO, N, A und Ne als Röhrenfüllung erhalten A. L. Vaughan, J. H. Williams und J. T. Tate (59b) durch Vergleich der relativen Höhe der Maxima aus zahlreichen Kurven für die r.H. $^{12}C:{}^{13}C = 91{,}6 \pm 2{,}2$, $^{14}N:{}^{15}N = 265 \pm 8$, $^{40}A:{}^{36}A = 304 \pm 12$, $^{20}Ne:{}^{21}Ne = 337 \pm 20$ und $^{20}Ne:{}^{22}Ne = 9{,}25 \pm 0{,}08$.

c) Modifikationen der Methode.

In eigenartiger Weise hat W. Bleakney (60) die Dempster-Methode modifiziert, indem er zur Erzeugung des Magnetfeldes eine große stromdurchflossene Spule benutzt. Diese dient einem doppelten Zweck: Erstens wird durch das Magnetfeld die Verbreiterung eines axial verlaufenden Elektronenstrahles verhindert, der zur Erzeugung der Ionen in einer Gasatmosphäre von einem Druck von 10^{-4} bis 10^{-7} mm Hg dient. Dadurch wird erreicht, daß die Ionen räumlich an definierter Stelle entstehen und durch eine definierte Spannung V beschleunigt werden können. Diese wird in zwei Stufen angelegt, von denen die erste (kleinere) zum Herausziehen der Ionen aus dem Elektronenstrahl, die zweite (größere) zur eigentlichen Beschleunigung dient. Die Ionen passieren dabei zwei lange, schmale, achsenparallele Schlitze. Zweitens dient das Magnetfeld, wie bei Dempster, zur Analyse der Ionen und zur Fokussierung auf einen dritten Schlitz, der nach einem Durchlaufungswinkel von 180° angebracht ist und hinter dem sich der Auffänger für das Elektrometer befindet. Ein zweiter geeignet angebrachter Auffänger gestattet bei geeigneter Ablenkung des Strahles die Messung des Gesamtionenstromes, der die ersten zwei Schlitze passiert. Mit diesem Apparate hat Bleakney (61) bald nach der Entdeckung des Wasserstoffisotopes von der Masse 2 eine Messung der Häufigkeit desselben in natürlichem und angereichertem H vorgenommen. Die Auflösungskraft – der Wert des Radius r ist nicht angegeben – läßt sich aus dem Bleakneyschen Maximis für ^{1}H und $^{1}H_2$ zu etwa $^{1}/_{60}$ schätzen. Diese reicht natürlich nicht hin, um bei der Masse 2 die Maxima der Ionen $^{1}H_2$ und ^{2}H oder bei der Masse 3 $^{1}H{}^{2}H$ von $^{1}H_3$ zu trennen. Das Verfahren, das Bleakney einschlägt, ist daher auch nicht eigentlich ein massenspektrometrisches, sondern es wird die Gesamtintensität des Maximums bei der Masse 3 als Funktion des Druckes p gemessen. Die Anzahl der zweiatomigen Moleküle $^{1}H{}^{2}H$ wird, als einer primären Kombination, proportional p sein, während die Anzahl der vorhandenen dreiatomigen Moleküle $^{1}H_3$, die durch einen sekundären Prozeß entstehen, proportional p^2 sein wird. Die Gesamtintensität bei der Masse 3 ist also $I = ap + bp^2$ oder $I/p = a + bp$, wo die Konstante b bei beiden Kurven (natürlicher und angereicherter Wasserstoff) denselben Wert haben muß. Der Druck p, für den die Intensität des Maximums bei der Masse 2, das zum überwiegenden Teile aus Ionen $^{1}H_2$ besteht, als Maß dient, wird auch dadurch überprüft, daß die Röhre selbst als Ionisationsmanometer benutzt wird (Messung des Gesamtionenstromes bei konstantem Elektronenstrom). Die Häufigkeitsmessung von ^{2}H läuft also auf eine Bestimmung der Konstanten a hinaus. Das Ergebnis war für die r.H. $^{2}H:{}^{1}H = 1:3 \cdot 10^4 \pm 20$ Proz. Da dieses Ergebnis auch von anderer Seite (64, 130, 175, 176) gestützt wurde, wurde es eine Zeitlang als der maßgebende Wert angesehen, obwohl es im Widerspruch stand zu dem von R. T. Birge und D. H. Menzel (227) aus dem Atomgewicht von H und dem Isotopengewicht von ^{1}H berechneten. Kürzlich haben W. Bleakney und A. J. Gould (62) die Diskrepanz aufklären können, indem sie bei H, der durch Zerlegung von Regenwasser durch heißes Eisen bei 510° gewonnen wurde, den Wert $^{2}H:{}^{1}H = 1:5000 \pm 10$ Proz. fanden. Wie genau die Methode arbeitet, beweist, daß sie wiederum für käuflichen elektrolytischen

Wasserstoff, wie er früher von Bleakney (61) verwendet worden war, das Verhältnis 1:25000 finden. In diesem hat offenbar schon durch den inzwischen von Washburn und Urey (225) und von Lewis und Macdonald (226) gefundenen Prozeß eine Verarmung von ^2H stattgefunden. Bleakney und Gould (62) haben weiter ihre Voraussetzung, daß die Bildung von dreiatomigen Molekeln proportional dem Quadrate des Druckes sei, am $^2H_3$ experimentell verifizieren können.

Ferner konnte Bleakney (61) zeigen, daß es keine Isotopen des *He* von der Masse 3 oder 5 gibt mit einer Häufigkeit, die größer wäre als $1:5 \cdot 10^4$. H. Kallmann und W. Lasareff (63) suchen mit der Dempster-Methode zunächst nach dem Ion $(^1H_2{}^2H_1)^+$ vergeblich, können jedoch bald die Anwesenheit von ^2H wenigstens in angereicherter Probe nach der Bleakneyschen Methode nachweisen. Auch sie finden $^5He:{}^4He < 1:4 \cdot 10^4$; dasselbe finden J. T. Tate und P. T. Smith (64) nach Bleakneys Methode in *He* aus vorkambrischen Beryll. Für ^3He geben A. L. Vaughan, J. H. Williams und J. T. Tate (59b) bei Entladung in *He* an $^3He:{}^4He < 1:3{,}5 \cdot 10^4$.

Durch P. T. Smith, W. W. Lozier und W. Bleakney (65) wird die Bleakneysche Apparatur verfeinert und automatisiert, so daß noch weit geringere r.H. nachgewiesen werden können. Bleakney und Gould (62) haben bereits nach einem Isotop ^3H in konzentriertem ^2H gesucht, jedoch $^3H:{}^2H < 1:10^5$ gefunden. Daraus folgt für natürlichen Wasserstoff $^3H:{}^1H < 1:5 \cdot 10^8$. Mit der neuen Apparatur gelang nun W. W. Lozcer, P. T. Smith und W. Bleakney (65a) der massenspektroskopische Nachweis des inzwischen auch durch Atomzertrümmerungsversuche von M. L. Oliphant, P. Harteck und Lord Rutherford (221a) u.a. vermuteten ^3H. Sie finden in konzentriertem ^2H für $^3H:{}^2H = 5:10^6$, woraus für natürlichen Wasserstoff $^3H:{}^1H = 1:10^9$ oder noch weniger folgt. G. P. Harnwell, H. D. Smyth, S. N. van Voorhis und J. B. H. Kuper (65b) haben sehr schnelle ^2H-Kanalstrahlen in ^2H von höherem Druck geschossen. Im Verein mit den früher genannten Autoren wurde dadurch eine Anreicherung von ^3H im Betrage von $^3H:{}^2H = 1:5 \cdot 10^3$ festgestellt. Diese erfolgt offenbar nach der von Oliphant, Harteck und Rutherford (221a) vermuteten Reaktion

$$^2H + {}^2H \rightarrow {}^3H + {}^1H.$$

Durch eine Modifikation anderer Art (Korrigierung der „magnetischen Linse" durch geeignete Formgebung des Magnetfeldes beim Strahlenein- und -austritt und durch erhebliche Steigerung der Primärintensität der Ionen) ist es W. R. Smythe und seinen Mitarbeitern L. H. Rumbaugh und S. S. West (66) gelungen, ein Massenspektrometer besonders hoher Intensität auszubilden, in dem z. B. ein Strom von ^{39}K-Ionen in der Stärke von 0,1 mA durch 20 Stunden aufrechterhalten werden konnte. Dadurch gelang eine makroskopische Trennung der *Li*-Isotopen im Betrage von mehreren Mikrogrammen. Der Eintrittsschlitz, der sehr groß ist und die Emission einer Fläche von 30 cm² aufnimmt, steht bei dieser Anordnung (im Gegensatz zu Dempster) senkrecht zu den Kraftlinien des Magnetfeldes. Dieses ist durch zwei Kreise derart begrenzt, daß die Strahlen des Eintrittsschlitzes der ganzen Länge nach auf einen Punkt fokussiert werden.

4. Geschwindigkeitsfilter.

Schon im Jahre 1926 hat W. R. Smythe (79) ein Geschwindigkeitsfilter für Ionen und Elektronen angegeben, das auf der Verwendung geeigneter Hochfrequenzfelder beruht und auf das wir unter b) noch zurückkommen. Unter den Anwendungen berichtet er über erfolgreiche Versuche von Dr. Klein zur Identifizierung positiver Ionen, die, nachdem sie eine konstante Spannung V durchfallen haben, das Geschwindigkeitsfilter passieren. Aus der Messung der Frequenz am Filter und der Spannung V ergibt sich sofort v und mv^2/e, somit e/m. Ferner beschreibt er ein (gemeinsam mit dem Referenten) aufgestelltes Massenspektrometer, das aus einem solchen Filter besteht, an das wahlweise ein Magnetfeld oder ein radiales elektrisches Feld für die Analysierung der Massen angeschlossen werden kann. Unter den Vorteilen wird besonders die streng lineare Massenskala sowie die Möglichkeit der direkten Vergleichung mit dem Standardelement hervorgehoben.

Mit der Smytheschen Methode verwandt ist die Methode, mit der von Kirchner und von Perry und Chaffee Präzisionsmessungen von e/m für Kathodenstrahlen gemacht wurden.

Ein Geschwindigkeitsfilter stellt auch die Methode der „kompensierten Strahlen" von W. Wien dar, die von Bestelmeyer, Bucherer u. a. für die e/m-Bestimmung von Kathoden- und β-Strahlen verwendet wurde. Zwei gleichlange gekreuzte Felder E und H können nur von Strahlen der Geschwindigkeit

$$v_0 = \frac{E}{H} \tag{17}$$

unabgelenkt passiert werden, wie sich leicht durch Subtraktion der beiden Gleichungen (1) oder noch einfacher aus dem Kräftegleichgewicht: $eE = ev_0H$ ergibt.

a) Wiensches Filter.

W. Bleakney (67) hat schon vor seiner im vorigen Abschnitt beschriebenen Apparatur eine ähnliche Anordnung angegeben und zur Messung von Ionisationspotentialen verwendet. Hier benutzt er bereits die Konzentration des die Ionen erzeugenden Elektronenstrahles durch das Magnetfeld einer großen Spule. Die Ionen werden ebenfalls durch ein konstantes Potential V beschleunigt, besitzen also alle gleiches mv^2/e. Analysiert werden die Ionen jedoch nicht durch das Magnetfeld der Spule allein wie früher, sondern dadurch, daß sie gleichzeitig ein dazu normales elektrisches Feld E passieren müssen, was nur Ionen von der durch Gleichung (17) gegebenen Geschwindigkeit möglich ist. Es wird daher: $e/m = E^2/2VH^2$; die Massen werden bei konstantem V und H durch Variation von E gemessen, analog wie bei der von Smythe (79) beschriebenen Anordung Kleins. Für die Isotopenforschung wurde diese Methode jedoch noch nicht verwendet.

K. T. Bainbridge (68, 70, 72, 78) beschreibt eine Apparatur, die analog dem von Smythe (79) beschriebenen Massenspektrometer arbeitet, wenn man wieder das Smythesche Filter durch ein Wiensches ersetzt. Fig. 18 zeigt ein schematisches Bild der Anordnung. Durch die Kollimatorschlitze S_1 und S_2 wird ein enger Kanalstrahl ausgeblendet, der alle möglichen Geschwindigkeiten und Ionen enthalten kann. Dadurch, daß Bainbridge das Feld seines großen, schon früher benutzten Magneten nach rechts oben ausdehnt, erhält er zusammen mit dem Kondensator P_1, P_2 ein Wiensches Geschwindigkeitsfilter, so daß durch S_3 nur Ionen der für alle

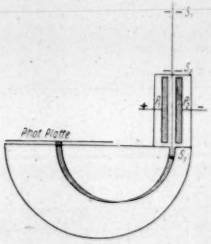


Fig. 18.

Massen gleichen, sehr eng begrenzten Geschwindigkeit v_0 treten können. Daher ist nach der zweiten Gleichung (15) der Radius r im analysierenden Magnetfeld und damit der Abstand der Linien auf der photographischen Platte von einer willkürlichen Bezugslinie der Masse streng proportional. Bainbridge behauptet ferner, daß der Strahlengang dem in Fig. 18 eingezeichneten entspricht. Es findet also keine Richtungsfokussierung (Fig. 16) statt, sondern die aus S_3 parallel austretenden Strahlen schneiden sich nach 90° und treffen nach 180° wieder parallel zueinander und normal auf die Platte auf. Dadurch wird bewirkt, daß die Form der Linien auf der Platte eine symmetrische ist und daher auch Linien stark verschiedener Intensität miteinander verglichen werden können. Dies stellt neben der Linearität der Massenskala einen großen Vorteil gegenüber der Astonschen Apparatur dar. Dazu ist jedoch zu bemerken, daß der Einfluß der endlichen Schlitzbreite sowie der von v_0 etwas verschiedenen, ebenfalls durchgelassenen Strahlen nicht ohne weiteres zu überblicken ist[1]). Tatsache ist, daß die Ausphotometrierung sehr schön symmetrische Linienformen ergibt, so daß die hohe, von Bainbridge beanspruchte Genauigkeit (in günstigen Fällen ein Fehler von nur 1 : 100000) gerechtfertigt erscheint.

Die Eichung der ersten 8 cm der Platte mit Hilfe der C_1-Gruppe und der Linien O, OH_1, OH_2, OH_3 beweist, daß die theoretisch verlangte Linearität innerhalb 1 : 10000 erfüllt ist (71) (vgl. Fig. 20, Tafel IX, Spektrum *e*). Die Abweichungen steigen bis etwa 10 : 10000 am anderen Ende der Platte (74). Für 1 Proz. Massenänderung variiert die Dispersion von 1,6 mm an dem einen, bis 3,8 mm am anderen Ende der Platte (vgl. z. B. das $^4He^{++} - {}^1H_2$-Doublett Fig. 20, Spektrum *c*). Verglichen mit Astons Angaben (1,5 mm bis etwas mehr als 3 mm) für den zweiten Massenspektrographen zeigen diese Zahlen bei der Schärfe von Bainbridges Linien auch einen Fortschritt in der Auflösungskraft. Für die Messung der r. H. bleibt allerdings Astons Apparatur überlegen. Da bei jeder Methode, die ein Geschwindigkeitsfilter vor der Massenauflösung verwendet, die Linien Punkte der Thomson-Parabeln darstellen, die nach der ersten Gleichung (2) auf Geraden durch den Ursprung liegen, gibt die Intensitätsvergleichung der Linien verschiedener Isotopen ohne Kenntnis der Intensitätsverteilung längs der Parabeln kein Maß für die r. H. der Isotopen selbst. Nur für die Isotopen schwerer Elemente, deren Massen prozentuell wenig voneinander verschieden sind, kann man Konstanz der Intensität längs des benutzten Parabelstückes gelten lassen und das Intensitätsverhältnis der Linien für das Intensitätsverhältnis der Isotopen selbst nehmen.

1) Eine eingehende Diskussion dieser Frage s. R. Herzog (90).

Fig. 19[1]) gibt die Apparatur von Bainbridge im Detail wieder. An die Entladungsröhre A, in die das zu untersuchende Gas durch P zugelassen wird, wird eine Spannung von 5000 bis 20000 Volt gelegt, die von zwei 25000-Volt-Transformatoren durch Vollweggleichrichtung ohne weitere Ausglättung geliefert wird.

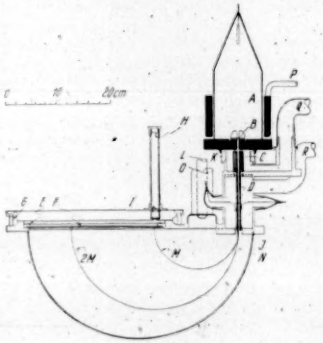


Fig. 19.

K ist eine Wasserkühlung für die Kathode. Das Ende des Dunkelraumes liegt in der Regel 2 bis 5 cm oberhalb der Kathode, durch die die Ionen den justierbaren Schlitz B (0,0025 bis 0,007 cm) passieren. C und die übrigen schwarzen Teile zeigen die magnetische Abschirmung der Entladungsröhre und des Strahlenweges vor Eintritt in das Filter D, das sie durch einen Schlitz von 0,005 cm Breite betreten. Die Platten des Kondensators, deren Entfernung 3 mm beträgt, werden mit größter Sorgfalt zueinander und zum Schlitz B parallel gerichtet; sie erhalten ihre Spannung von Radiobatterien und sind über Kondensatoren an Erde gelegt, um induzierte Wechselspannungen abzuleiten. Die Kamera wird durch die Polschuhe N, die 1,6 cm Entfernung haben, abgeschlossen und durch eine dünne Cu-Hülle J vakuumdicht gemacht. Die drei durch die Schlitze getrennten Räume werden durch die Auslässe Q, R und O evakuiert. L enthält flüssige Luft, welche für kondensierbare Dämpfe ebenfalls als schnelle Pumpe wirkt. Die photographische Platte F (25,4 × 2,54 cm) befindet sich im Halter E und kann der Seite nach für aufeinanderfolgende Aufnahmen bewegt werden. Als Bezugslinie wird der Schlitz H mit der Linse I auf die Platte F photographiert. Nach Einsetzen der Platte wird der Kameradeckel, der durch vier Stifte G zentriert ist, aufgesetzt und mit einem Überzug von Glyptallack gedichtet.

Mit diesem Apparate hat Bainbridge hauptsächlich nach Methode I und III von Aston eine Reihe sehr exakter Messungen des Packungsanteiles bzw. des Isotopengewichtes vorgenommen. Wegen der sehr genauen Linearität der Massenskala ist aber auch eine direkte Messung von M möglich. Da $k \cdot M = D + E$, wo D die Distanz der Linie von der Bezugslinie und E die Entfernung der Bezugslinie von der Strahlenquelle (S_3) ist, genügen zwei bekannte Massen zur Bestimmung der Konstanten k und E. Ferner hat Bainbridge den Zerstäubungsvorgang in einer Ne- oder A-Entladung zur Erzeugung von Metallionen benutzt, indem er das zu untersuchende Metall auf die Kathode aufbrachte oder durch Verdampfung auf die Wände der Entladungsröhre niederschlug. Diese Methode ist besonders geeignet für Elemente, welche Hydride bilden, da die große Affinität von ionisiertem Ne und A für Wasserstoff für ein „clean up" des etwa vorhandenen H in der Entladungsröhre sorgt.

Bainbridge hat (68) zwei von Aston angegebene Isotopen des Zn (^{65}Zn und ^{69}Zn) als Hydride entlarvt, ferner (69) zu den von Aston angegebenen noch drei (vier) neue leichtere Isotopen des Te (s. Fig. 20, Spektrum a) entdeckt und damit die Diskrepanz zwischen physikalischem und chemischem Atomgewicht beseitigt. Ferner hat er Messungen des Isotopengewichtes durchgeführt von ^2H (71, 76) (s. Fig. 20, Tafel IX, Spektrum b und Spektrum f) bei den natürlichen Doubletts von der Masse 4, 5 und 6: $^4He^+ - (^1H_2{}^2H)^+$, $(^4He^1H)^+ - (^2H_2{}^1H)^+$ und $(^4He^2H)^+ - {}^2H_2^+$; von ^1H (72) (s. Fig. 20, Tafel IX, Spektrum c) beim Doublett von der Massenzahl 2: $^4He^{++} - {}^1H_2^+$; von ^9Be (73) (s. Fig. 20, Spektrum d) mit Hilfe der Verhältnisse: $^9Be \cdot {}^{12}C^1H_4 = {}^{12}C \cdot {}^{12}C$ und $^9Be \cdot {}^{12}C^1H = {}^{20}Ne^{++} \cdot {}^{12}C$; von ^{35}Cl und ^{37}Cl (75); von ^{20}Ne, ^{11}B und ^{22}Ne (74) (s. Fig. 20, Spektrum e) durch direkte Messung; von ^6Li und ^7Li (76) (s. Fig. 20, Spektrum g) beim Doublett von der Masse 6: $^6Li - {}^2H_3$ bzw. durch direkte Messung. Die Messung der Li-Massen gibt die Möglichkeit, experimentell die Äquivalenz von Masse und Energie $\Delta E = c^2 \Delta m$ zu überprüfen (77) mit Hilfe der von der künstlichen Atomzertrümmerung gegebenen Energiedaten. Es ergibt sich für die von Cockroft und Walton u. a. eingehend untersuchten Reaktion $^7Li + p \rightarrow 2\alpha$ glänzende Übereinstimmung, während die Übereinstimmung bei der von Lewis, Livingston und Lawrence vermuteten Reaktion $^6Li + {}^2H \rightarrow 2\alpha$ nicht befriedigend ist. Ferner werden (75) die Isotopen von

[1]) Ich bin Dr. Bainbridge zu besonderem Danke verpflichtet für die Erlaubnis, diese von ihm noch nicht publizierte Zeichnung hier wiedergeben zu dürfen, sowie für die gütige Überlassung von Kontaktkopien seiner Originalplatten für die Bilder der Fig. 20.

Kr, *Hg*, *Cd* und *Ge* untersucht und die von Aston gefundenen bestätigt bis auf ^{71}Ge, ^{75}Ge und ^{77}Ge (s. Fig. 20, Spektrum *h*), die zum Hauptteil, wenn nicht gar völlig, Hydride sein dürften. Wegen zu kurzer Expositionsdauer waren die Linien für die seltenen Isotopen ^{196}Hg, ^{197}Hg und ^{203}Hg sowie für die kürzlich von Svensson (124) gemeldeten ^{118}Cd und ^{108}Cd nicht auf der Platte.

b) Smythesches Filter.

W. R. Smythe und J. Mattauch (80) haben ein Massenspektrometer beschrieben, das sich von allen anderen dadurch unterscheidet, daß es die Verwendung eines Magnetfeldes, dessen Messung, Konstanthaltung, Begrenzung und Reproduzierbarkeit experimentell weit schwieriger durchzuführen ist als die elektrischer Felder, gänzlich vermeidet. Fig. 21 gibt schematisch eine

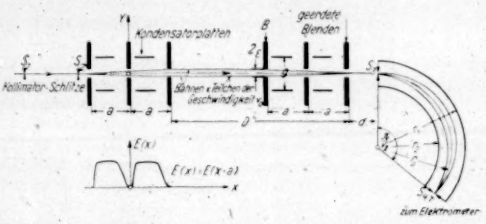


Fig. 21.

solche Apparatur wieder. S_1 und S_2 sind zwei Kollimatorschlitze für die Ausblendung eines engen Kanalstrahlbündels. Dieses passiert sodann ein Smythesches Geschwindigkeitsfilter. Wie Smythe (79) zeigen konnte, wird ein geladenes Teilchen ein Hochfrequenzfeld, dessen Kraftlinien überall normal zur *x*-Achse stehen, dann parallel zur Achse verlassen, wenn erstens das Feld der Bedingung genügt: $E(x) = E(x-a)$, d. h. wenn das Feld sich mit der Periode *a* einmal identisch wiederholt, und wenn zweitens die Geschwindigkeit des Teilchens:

$$v_0 = \frac{2av}{n}, \qquad (18)$$

wo *v* die Frequenz des Feldes und *n* eine ungerade ganze Zahl bedeutet. Nach Verlassen des ersten (Doppel-) Kondensators wird der Querschnitt des Strahles von der Geschwindigkeit v_0 eine Schwingung ausführen, deren Amplitude der Hochfrequenzspannung proportional ist. Diese Schwingung wird durch einen zweiten identischen (Doppel-) Kondensator dann kompensiert, wenn er gerade in Gegenphase durchlaufen wird, d. h. wenn er sich im Abstande $D = sa/n$ (*s* ungerade ganze Zahl) befindet. Das Filter kann daher nur von Strahlen der Geschwindigkeit v_0 unabgelenkt und unverschoben entlang der *x*-Achse verlassen werden. Wählt man *s* und *n* inkommensurabel, so ist die nächste bei derselben *D*-Einstellung noch durchgelassene Geschwindigkeit $^1/_3\, v_0$.

Die Massenauflösung kann, wie erwähnt, im Magnetfelde erfolgen oder aber — und dies geschah im Experiment bisher ausschließlich — in einem elektrischen Radialfelde. Dieses kann auf einer Kreisbahn vom Radius *r* nur passiert werden, wenn die Gleichung für das Kräftegleichgewicht:

$$\frac{mv_0^2}{r} = \frac{eX}{\ln \frac{r_1}{r_2}} \qquad (19)$$

erfüllt ist. *X* ist die Spannung an den das Feld begrenzenden Zylinderflächen vom Radius r_1 und r_2. Für den Bogen der Kreisbahn benutzt J. Mattauch (81) den Winkel $\varphi = \frac{\pi}{2}\sqrt{2} \doteq 127°$ Dieser gibt nach A. Hughes und V. Rojansky (82) das vollkommene Analogon zur Richtungsfokussierung im Magnetfelde nach 180°. Auch hier werden bei S_3 schief eintretende Strahlen bei S_4 fokussiert, während parallel eintretende Strahlen sich nach dem halben Winkel schneiden und parallel bei S_4 austreten. Noch mehr als bei Bainbridge gilt hier das letztere; erstens wegen der größeren Distanz der Kollimatorschlitze und zweitens deshalb, weil auch die in der Nachbarschaft von v_0 liegenden Geschwindigkeiten hier parallel austreten. Für φ kann übrigens jeder beliebige Winkel zwischen $\frac{\pi}{4}\sqrt{2}$ und $\frac{\pi}{2}\sqrt{2}$ gewählt werden, wenn nur S_3 bzw. S_4 um die Strecke $x = \frac{r}{\sqrt{2}} \cdot \tan(\sqrt{2}\varphi)$ vor dem Anfang bzw. nach dem Ende des Feldes angebracht wird [s. die Verallgemeinerung bei R. Herzog und J. Mattauch (83)]. Die Massenauflösung ist für $\varphi = \frac{\pi}{4}\sqrt{2}$ am größten, doch wird *x* dort unendlich. Auch für Magnetfelder gilt eine ähnliche Verallgemeinerung, wie R. Herzog (90) zeigt[1]).

1) Unabhängig davon wurde auch von W. E. Stephens (90a) diese Verallgemeinerung jedoch nur für Magnetfelder durchgeführt und mit Elektronenstrahlen an einem Ablenkwinkel von 90° überprüft.

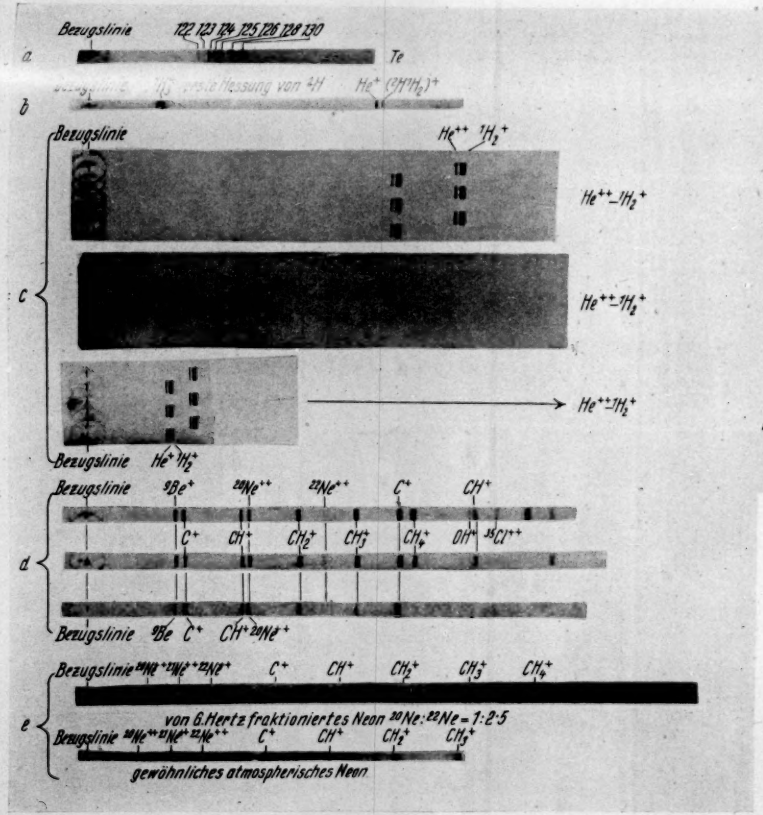
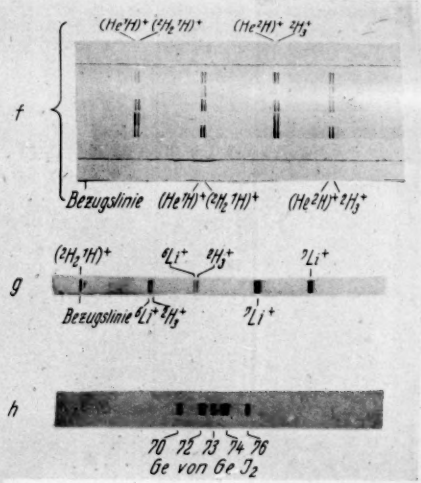


Fig. 20.



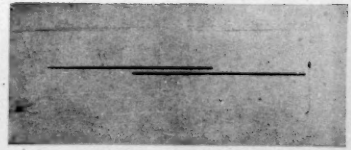


Fig. 29.

J. Mattauch, Methoden und Ergebnisse der Isotopenforschung. Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Da die Schlitze nicht unendlich schmal gemacht werden können, werden auch Geschwindigkeiten in der Nachbarschaft von v_0 passieren. Smythe (79) hat auch die Form der nach S_3 zu erwartenden Maxima für parallel eintretende Strahlen berechnet und bemerkt, daß die Auflösungskraft bei verhältnismäßig geringem Intensitätsverlust leicht durch Abschneiden der Randstrahlen durch geeignete Blenden B (Übersteuerung) erhöht werden kann. Dieses sollte ein Abschneiden der Ränder der Linien (Maxima) bewirken und insbesondere den Nachweis schwacher Linien neben intensitätsstarken ermöglichen. Die Breite der Linien ergibt sich umgekehrt proportional n, so daß besonders die schweren Elemente mit großen Werten von n gefiltert werden sollten. Herzog und Mattauch (83) haben diese Rechnung auf den tatsächlich durch die Kollimatorschlitze gebildeten Strahl ausgedehnt und den Einfluß des Radialfeldes auf die Form der Maxima berücksichtigt. Liegen $S_1 - S_2 - S_3$ nicht in einer Geraden, so wird außer der Intensität auch die Form der Linien geändert, die im Extremfalle zur Aufspaltung in zwei Linien führen kann. Unsymmetrische Erdung der Hochfrequenzspannung hat ebenfalls eine Verbreiterung und schließlich Aufspaltung der Linien zur Folge. Ein Fehler in der Einstellung von D jedoch bewirkt in erster Näherung eine proportionale Verschiebung der Linie. Der Intensitätsverlust bei falschem D vergrößert sich mit steigendem n. Eine von n abhängige Linienverschiebung wird auch durch einen Fehler in der Smytheschen Bedingung: $E(x) = E(x - a)$ bewirkt. Es können daher exakt nur Maxima, die bei gleichem D und n aufgenommen sind, miteinander verglichen werden. Dies wurde auch experimentell von J. Mattauch (81) bestätigt gefunden. Da ferner die Smythesche Voraussetzung, daß die Kraftlinien überall senkrecht zur x-Achse stehen, für die Ränder der Hochfrequenzfelder nicht streng erfüllt ist, ergibt sich eine Beschleunigung bzw. Bremsung der Randstrahlen, wodurch eine exakte Kompensation im zweiten (Doppel-) Kondensator unmöglich wird. Auch nach Verlassen desselben werden die Strahlen der Geschwindigkeit v_0 daher eine restliche minimale Schwingung ausführen, was der Erreichung beliebig großen Auflösungsvermögens durch Steigerung der Hochfrequenzspannung entgegenwirkt.

Ein großer Vorteil dieses Massenspektrometers ist seine theoretisch streng lineare Massenskala. Da für die Hochfrequenzspannung von der Frequenz ν Obertöne eines quarzkontrollierten Oszillators verwendet werden, ist $\nu = f \cdot \nu_0$, wo f eine ganze Zahl ist und ν_0 evtl. mit einem Fehler von nur $1 : 10^6$ konstant gehalten werden kann.

Es wird daher nach Gleichung (18) und (19):

$$M = \text{Const}\, X \frac{n^2}{f^2}, \qquad (20)$$

wo sämtliche Apparaturkonstanten zusammengezogen sind. Die Messung einer einzigen bekannten Masse gibt also die Massenskala. Durch einfaches Umschalten des Oszillators von einem Oberton zum anderen können ferner solche Massen direkt miteinander verglichen werden, die sich umgekehrt wie die Quadrate ganzer Zahlen verhalten, z. B. $^1H : {}^4He$, $^4He : {}^{16}O$ oder $^1H : {}^{16}O$ usw.; und zwar sollte dies ähnlich wie in der Dublettmethode I von Aston mit hoher Genauigkeit möglich sein. Ein weiterer Vorteil ist das innerhalb weiter Grenzen variable Auflösungsvermögen durch Veränderung der Hochfrequenzspannung. Kleine Spannung liefert breite intensive Linien, was das Aufsuchen der Linien sehr erleichtert. Durch Erhöhung der Spannung können die Linien dann für die genaue Messung fast beliebig eingeengt werden. Aber auch Intensitätsmessungen können trotz der Geschwindigkeitsfilterung in speziellen Fällen durchgeführt werden, nämlich dort, wo angenommen werden kann, daß die Intensitätsverteilung längs aller Parabeln die gleiche ist (Entladung im homogenen Gasgemisch). Denn die Messung bei geerdeten Kondensatoren des Filters gibt direkt das elektrische Spektrum (die Summe sämtlicher Parabelintensitäten projiziert auf die x-Achse), womit die Intensität der Maxima bei angeschlossenem Filter korrigiert werden kann.

Smythe und Mattauch (80) haben mit diesem Apparate den ersten einwandfreien und quantitativen massenspektrometrischen Nachweis für eines der neuen bandenspektroskopisch entdeckten seltenen Isotope der früher für einfach gehaltenen Gase geführt, und zwar für ^{18}O. Es wird die Intensität der beiden O_2-Moleküle $^{16}O_2$ und $^{16}O^{18}O$ verglichen, und da eine Vergrößerung des Maximums für das letztere durch das gleich schwere $^{204}Hg^{6+}$ wegen der Verwendung von Hg-Pumpen nicht ausgeschlossen werden kann, wird das Verhältnis $^{16}O : {}^{18}O$ zu 600 oder größer angegeben in guter Übereinstimmung mit dem internationalen Wert. Kürzlich hat W. R. Smythe (83a) die Versuche mit Öldiffusionspumpen an Sauerstoff, der aus PbO_2 von Kahlbaum durch Erhitzen in einem Ansatz der Entladungsröhre hergestellt wurde, wiederholt und fand den bisher höchsten Wert für ^{18}O, nämlich $^{16}O : {}^{18}O = 503 \pm 10$. Der Winkel am Radialfeld betrug hier, um bessere Massenauflösung zu erreichen, $\varphi = 70°$; dementsprechend befand sich der Auffangschlitz in der Distanz $x = 25$ cm nach dem Ende des Radialfeldes ($r = 5$ cm).

5. Mehrfachbeschleunigung.

Die Apparatur von E. O. Lawrence, D. H. Sloan und M. S. Livingston (84, 85) zur Erzeugung von Ionen sehr großer Energie stellt gleichzeitig ein Massenspektrometer recht hoher Auflösungskraft dar. Charakteristisch hierfür ist auch hier die Verwendung eines Hochfrequenzfeldes, das aber nicht wie bei Smythe eine Ablenkung des Strahles, sondern eine Beschleunigung der Teilchen bewirkt. Zwischen den kreisförmigen Polschuhen eines großen Elektromagneten befinden sich zwei halbkreisförmige flache Metallkästen, die ähnlich den Schachteln eines Duantenelektrometers gebaut sind. An diesen liegt ein Hochfrequenzfeld, das zur sukzessiven Beschleunigung der im Zentrum des Feldes gebildeten Ionen dient. Die Ionen beschreiben spiralige Bahnen, die sich aus lauter halbkreisförmigen Stücken von immer größer werdendem Radius zusammensetzen. Sie sollen den zwischen den Duantenschachteln befindlichen Spalt, an dem die Hochfrequenzspannung liegt, immer zur richtigen Zeit passieren, d. h. wenn maximale Nachbeschleunigung stattfinden kann. Dazu muß erstens die Zeit zum Durchlaufen der einzelnen Halbkreise konstant sein, zweitens muß diese Zeit gleich der halben Schwingungsdauer der Hochfrequenzschwingung sein. Die erste Bedingung ist nach der mittleren Gleichung (15) erfüllt, denn es ist

$$t = \frac{r\pi}{v} = \frac{\pi m}{eH}$$

unabhängig vom Radius und der Geschwindigkeit. Um die zweite Bedingung zu erfüllen, muß $t = \frac{\lambda}{2c}$ sein. Es wird daher:

$$\frac{m}{e} = \frac{\lambda}{2\pi c} H. \qquad (21)$$

Am Rande des Magnetfeldes werden die Ionen durch ein elektrisches Hilfsfeld herausgezogen und der elektrometrischen Messung zugeführt. Die Massenskala ist hier ebenfalls linear und die Masse wird bei konstanter Frequenz der Hochfrequenzspannung durch die Stärke des Magnetfeldes gemessen. Sie könnte auch bei konstantem Magnetfelde durch Messung der Wellenlänge λ erfolgen.

Auch hier unterstützt eine fokussierende Wirkung sowohl des Wechselfeldes zwischen den Duantenschachteln sowie der Krümmung der Magnetkraftlinien am Rande des Feldes, die beide dahin wirken, den Strahl in der Mittelebene zusammenzuhalten, die Erreichung größerer Intensität. Für Details sei jedoch auf die Originalarbeiten verwiesen.

Bisher wurde diese Methode für die Isotopenforschung nicht verwendet. Nach einer prinzipiell gleichen Methode wurde von F. G. Dunnington (86) eine Präzisionsmessung von e/m für Kathodenstrahlen vorgenommen.

6. Richtungs- und Geschwindigkeits-Fokussierung.

a) Gleichzeitige elektrische und magnetische Ablenkung.

W. Bartky und A. J. Dempster (87) haben eine Anordnung vorgeschlagen, in der durch gleichzeitige Ablenkung im elektrischen und magnetischen Felde die Verbreiterung der Maxima, die Dempster bei seiner Methode gefunden und auf die Inhomogenität der Strahlen in bezug auf die Energie zurückgeführt hat, vermieden werden soll. H. Bondy und K. Popper (88) haben experimentell durch Ausmessung der Maxima für ^{23}Na und ^{39}K die Verwendbarkeit der neuen Methode erwiesen. Die Ionen werden zwischen der Anode A (Fig. 22) und dem Schlitz

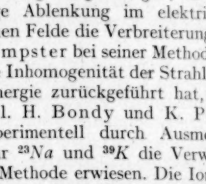


Fig. 22.

S_1 durch die Spannung V beschleunigt; sie werden durch ein Magnetfeld H (senkrecht zur Zeichenebene) in kreisförmiger Bahn auf S_2 gebracht und haben gleichzeitig einen Zylinderkondensator K zu passieren, dessen Spannung X sie nach auswärts zu treiben bestrebt ist. Nach Durchlaufen eines Bogens von $\frac{\pi}{2}\sqrt{2}$ werden auf S_2 Strahlen, die S_1 unter etwas verschiedenen Winkeln und Geschwindigkeiten passiert haben, dann fokussiert, wenn

$$\frac{X}{\ln \frac{r_1}{r_2}} = \frac{1}{4}\frac{e}{m} r^2 H^2 \quad \text{und} \quad V = \frac{1}{8}\frac{e}{m} r^2 H^2 \qquad (22)$$

mit anderen Worten: wenn die nach innen wirkende magnetische Kraft doppelt so groß ist wie die nach außen wirkende elektrische Kraft. Die Massenmessung kann bei konstantem H nur durch gleichzeitige Variation von V und X erfolgen. Da nach Gleichung (22) $X = 2V \ln(r_1/r_2)$ unabhängig von e/m ist, ziehen Bondy und Popper (88) die Messung durch das Magnetfeld

vor. Bei einer Geschwindigkeitsvariation von $15^0/_{00}$ könnte auch bei idealer Richtungsfokussierung in der alten Dempsterschen Apparatur die Messung von r und damit der Masse nur auf $15^0/_{00}$ genau erfolgen, während sie nach Bartky und Dempster (87) infolge der zusätzlichen Geschwindigkeitsfokussierung auf $1^0/_{00}$ möglich sein sollte.

Der Bartky-Dempstersche Fall wurde von W. Henneberg (89) als Spezialfall allgemeinerer Feldkombinationen erkannt, die auch die Fokussierung im Magnetfelde [Dempster (45)] und im radialen elektrischen Felde [Hughes und Rojansky (82)] sowie das Wiensche Geschwindigkeitsfilter als Spezialfälle enthalten. Ferner gibt Henneberg die Bedingungen für eine Richtungsfokussierung zweiter Ordnung an, wobei allerdings auf eine Geschwindigkeitsfokussierung verzichtet wird. Fast gleichzeitig und unabhängig davon wurde von R. Herzog (90) eine noch allgemeinere Behandlung dieser Feldkombinationen durchgeführt, im Anschluß an die bereits bei R. Herzog und J. Mattauch (83) gegebene Verallgemeinerung der Fokussierung im Radialfelde.

Für die e/m-Bestimmung von Elektronen hat A. E. Shaw (91) die Dempster-Bartky-Anordnung benutzt und die Verschärfung der Maxima gegenüber der rein Dempsterschen Fokussierung nachweisen können. Ferner hat er interessante Messungen über einen Polarisationseffekt anstellen können, der an den Platten des Radialfeldes auftritt und der dem Referenten mit dem bereits von Aston beobachteten Störeffekt identisch zu sein scheint.

b) Getrennte Ablenkung.

Während der Abfassung dieses Berichtes wurde es dem Referenten klar, daß sich auch bei der Astonschen Apparatur eine zusätzliche Richtungsfokussierung erreichen lassen müsse. Da die Beschränkung auf kleine Winkel Θ und φ nicht mehr nötig ist, ist es klar, daß sich durch geeignete Wahl von Θ und φ wenigstens für eine Masse sowohl Richtungs- wie Geschwindigkeitsfokussierung erreichen lassen muß. Nachdem R. Herzog (90) die Optik des Radialfeldes und des Magnetfeldes sowie einer Kombination beider ausgearbeitet hatte, konnten wir [J. Mattauch und R. Herzog (92)] zeigen, daß dies auch für alle Massen möglich ist. Da Aston und Fowler (22) zeigen konnten, daß die Breite der Astonschen Linien lediglich durch die Richtungsverbreiterung gegeben ist und Aston gelegentlich erwähnt, daß die Meßgenauigkeit sich noch erheblich steigern ließe, wenn nur die Linienschärfe vergrößert werden könnte, glauben wir, daß eine gleichzeitige Richtungsfokussierung nicht unwesentlich ist. Ein Spezialfall, der Erfolg verspricht, sei hier kurz erwähnt.

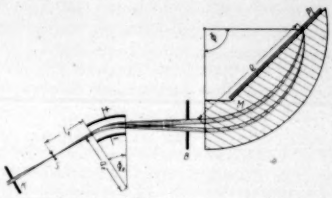


Fig. 23.

Das durch den Schlitz S (s. Fig. 23) eng ausgeblendete Strahlenbündel passiert erst ein radiales elektrisches Feld, sodann eine weite Blende B zur Begrenzung des fokussierbaren Geschwindigkeitsbereiches und schließlich ein homogenes Magnetfeld, in dem die Strahlen in entgegengesetzter Richtung um $\Phi = 90°$ abgelenkt werden. Dann muß, wie die Rechnung zeigt, der Öffnungswinkel des Radialfeldes Φ_e gleich $\frac{\pi}{8}\sqrt{2} \doteq 31°50'$ sein, damit Geschwindigkeitsfokussierung eintritt, d. h., daß Strahlen (oberes und unteres Bündel in Fig. 23), deren Energie von der mittleren etwas abweicht, auf der Platte wieder mit dem Mittelstrahl zusammentreffen. Damit außerdem Richtungsfokussierung eintritt, muß der Radius der mittleren Bahn im Radialfelde $a_e = \sqrt{2} \cdot l_e$ sein, wo l_e den Abstand des Beginnes des elektrischen Feldes von S bedeutet. Strahlen irgendeiner Geschwindigkeit, die von S unter kleinem Winkel divergieren, verlassen dann das Radialfeld untereinander parallel. Wie in der Strahlenoptik findet eine regelrechte Abbildung des Schlitzes S auf die Platte statt. Zur Veranschaulichung des Strahlenganges wurden in der Fig. 23 zwei Strahlenbündel verschiedener Geschwindigkeit schematisch eingezeichnet. Eine experimentelle Annehmlichkeit besteht darin, daß die Bildpunkte für die verschiedenen Massen alle auf einer Geraden liegen, daß also mit einer photographischen Platte gearbeitet werden kann. Diese bildet einen Winkel von 45° gegen die Strahlrichtung. Die Distanz ϱ der Linien von der Eintrittsstelle des Strahles in das Magnetfeld ist proportional der Wurzel aus der Masse.

III. Methoden der Spektroskopie[1]).

Die Isotopen eines Elementes haben dieselbe Gesamtladung des Kernes und daher dieselbe

1) Über die älteren Arbeiten dieses Gebietes siehe den Bericht von G. Joos, Physik. Zeitschr. **26**, 357, 1925.

Anzahl äußerer Elektronen, unterscheiden sich jedoch sowohl in der Anzahl wie in der Anordnung der Kernbausteine. Dies bedingt erstens einen Unterschied der Kernmasse, zweitens einen Unterschied des Kernspins und drittens einen geringen Unterschied des Kernfeldes. Für die Methoden der Kanalstrahlanalyse kommt nur der erste Unterschied in Betracht. Bei der außerordentlich großen Meßgenauigkeit der spektroskopischen Methoden ist es für viele Elemente bereits gelungen, einen Unterschied der Spektren der Isotopen (Isotopieverschiebung) festzustellen und zu messen. Für seine Erklärung kommen im allgemeinen alle drei oben genannten Unterschiede in Betracht, wenn auch der Massenunterschied in der Regel überwiegt. Da bei den Bandenspektren der Effekt im allgemeinen größer ist als bei den Linienspektren und er hier auch weitgehend theoretisch geklärt ist, soll mit diesen begonnen werden.

1. Isotopieverschiebung bei Bandenspektren.

a) Allgemeines (zweiatomige Moleküle).

Da für die Entstehung von Molekülllinien außer eines Elektronensprunges auch eine Änderung im Schwingungs- und Rotationszustand der Kerne verantwortlich ist, ist es einleuchtend, daß der Unterschied in der Kernmasse bei Isotopen weit mehr ausgeben muß als bei den Linienspektren. Die Theorie der Isotopieverschiebung wurde für die ultraroten Rotations- und Rotations-Schwingungs-Banden fast gleichzeitig von F. W. Loomis (93), A. Kratzer (94) und A. Haas (95) und für die sichtbaren und ultravioletten Banden insbesondere von R. S. Mulliken (96) gegeben. Weitere Details in der Theorie gehen auf Gibson (97), Birge (98) und Patkowski und Curtis (99) zurück. Außer den Artikeln von R. Mecke im Handbuch der Physik Bd. XXI und von W. Weizel im Handbuch der Experimentalphysik, Erg.-Werk Bd. I, ist die modernste und ausführlichste zusammenfassende Darstellung wohl in W. Jevons „Report on Band-Spectra of Diatomic Molecules“[1]) enthalten. Die folgende Darstellung ist im wesentlichen daraus entnommen.

Die Energie E einer zweiatomigen Molekel setzt man in der Regel additiv aus drei Teilen zusammen:

$$E = E_e + E_v + E_r. \tag{23}$$

Die Elektronenenergie E_e ist die Energie, die das Molekül haben würde, wenn die Kerne in ihren Gleichgewichtslagen fixiert wären; sie besteht aus der kinetischen und potentiellen Energie der äußeren Elektronen und der potentiellen Energie der Kerne. Sie ist ähnlich wie bei den Linienspektren durch eine Gruppe von Quantenzahlen definiert. Die Schwingungs- (Vibrations-) Energie E_v ist die zusätzliche Energie, welche das Molekül haben würde, wenn es, ohne zu rotieren, Schwingungen entlang der Verbindungslinie der beiden Kerne ausführt. Sie ist durch eine einzige Quantenzahl v gegeben und wächst mit steigendem v, ohne für $v = 0$ ganz zu verschwinden. Die Rotationsenergie E_r ist der weitere Zuwachs der Energie, wenn die Kerne außerdem um den gemeinsamen Schwerpunkt rotieren. Sie ist hauptsächlich durch die Rotationsquantenzahl J bestimmt. Daher sind die Terme $T\ (= E/hc)$ gegeben durch:

$$T = T_e + G(v) + F(v, J) \tag{24}$$

und die Wellenzahlen der Bandenlinien als Differenzen der Terme:

$$\left.\begin{aligned} \nu = T' - T'' = (T_e' - T_e'') + (G' - G'') \\ + (F' - F'') = \nu_e + \nu_v + \nu_r, \end{aligned}\right| \tag{25}$$

wo in der Regel $\nu_e \gg \nu_v \gg \nu_r$. Wie üblich bezeichnet $'$ den höheren und $''$ den niedrigeren Zustand.

Alle Linien, welche Übergängen zwischen denselben Elektronen- und Schwingungstermen, aber verschiedenen Rotationstermen entsprechen, bilden eine (Teil-) Bande. Für sie ist ν_e und ν_v, v' und v'' konstant, während J', J'' und ν_r von Linie zu Linie variieren. Die Stelle in der Bande, für die $\nu_r = 0$, wird als Nullstelle bezeichnet. Sie ist durch $\nu_0 = \nu_e + \nu_v$ gegeben, aber ist im allgemeinen nicht von einer Spektrallinie besetzt.

Alle Banden, welche Übergängen zwischen denselben Elektronentermen, aber verschiedenen Schwingungs- und Rotationstermen entsprechen, bilden ein Bandensystem. Dieses entspricht einer einzigen Linie der Linienspektren. Für ein gegebenes System variiert v', v'' und ν_v von Bande zu Bande, während ν_e konstant bleibt. Die Stelle im System, für die $\nu_v = \nu_r = 0$, für die also $\nu = \nu_e$, heißt Grundlinie. Sie ist im allgemeinen weder von einer Spektrallinie noch von einer Nullstelle einer Bande besetzt, aber sie hat eine Bedeutung für das Studium der Isotopieverschiebung. Bandensysteme, die zu Übergängen zwischen verschiedenen Elektronentermen gehören, werden analog den Linienserien zu Systemserien zusammengefaßt.

Wenn die Molekel nur rotiert, sind nach der Wellenmechanik die Terme gegeben durch: $F(J) = B \cdot J(J+1)$, wo $B = h/8\pi^2 cI$ und das Trägheitsmoment $I = \mu r^2$. Die reduzierte Masse μ setzt sich in gewohnter Weise $1/\mu = 1/M_1 + 1/M_2$ aus den Massen der beiden Verbindungspartner zusammen. r ist die (starre) Entfernung der

1) The Physical Society, London, 1932.

Kerne. Wird auf die Ausdehnung unter der Zentrifugalkraft Rücksicht genommen, dann ist:

$$F(J) = B_e J(J+1) + D_e J^2(J+1)^2 + [\text{Glieder höherer Ordnung in } J(J+1)]. \quad (26)$$

B_e hat dieselbe Bedeutung wie früher mit $I_e = \mu r_e^2$. Jetzt bezeichnet r_e die Entfernung der Kerne, wenn sie in den Gleichgewichtslagen geblieben wären und das Molekül als starrer Rotator mit dem Trägheitsmoment I_e behandelt worden wäre. D_e ist eine kleine negative Konstante, die durch I_e und die Koeffizienten in der Reihenentwicklung für die potentielle Energie der beiden Kerne ausgedrückt werden kann. Die Koeffizienten der höheren Glieder sind noch kleiner. Wie bei jeder einfach periodischen Bewegung muß $J' - J'' = \Delta J = 1$ sein. Die Differenz zweier Terme gibt dann, wenn wir J statt J'' schreiben:

$$\nu = \nu_r = 2B(J+1) + 4D(J+1)^3 + \ldots, \quad (27)$$

d. h. in einer Skala von ν eine Reihe nahezu äquidistanter Linien. Da $\nu_e = \nu_v = 0$, ist die Grundlinie natürlich 0, und da sowohl die Energie der Rotation wie ihre Differenzen äußerst klein sind, liegen diese reinen Rotationsbanden im fernen Infrarot. Sie sind in der Gegend $\lambda \sim 100$ bis $200\,\mu$ für die Halogenwasserstoff-Molekeln beobachtet worden, jedoch wurde wegen der extremen experimentellen Schwierigkeiten noch keine Isotopieverschiebung festgestellt.

Schwingen die Kerne außerdem um ihre Ruhelage entlang der Verbindungslinie, so wäre für den harmonischen Oszillator nach der Wellenmechanik: $G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2})$, wo ω_e prop. $1/I_e$ die Kernschwingungsfrequenz bedeutet. Da die Molekeln anharmonische Oszillatoren sind, wird:

$$G(v) = \omega_e(v+\tfrac{1}{2}) - x_e\omega_e(v+\tfrac{1}{2})^2 + y_e\omega_e(v+\tfrac{1}{2})^3 + \ldots, \quad (28)$$

wo x_e, y_e ... kleine Konstante sind, für die gilt $1 \gg x_e \gg y_e \gg \ldots$ $G(v)$ hat seinen kleinsten Wert für $v = 0$, aber verschwindet niemals gänzlich. Beim harmonischen Oszillator wäre der Abstand zweier benachbarter Terme konstant und gleich ω_e. Beim anharmonischen Oszillator bezeichnet man analog das mittlere Intervall zwischen zwei Niveaus $v + 1$ und $v - 1$, das jetzt von v abhängt, mit ω_v. Es ist:

$$\omega_v = \tfrac{1}{2}[G(v+1) - G(v-1)] = \omega_e - 2x_e\omega_e(v+\tfrac{1}{2}) + 3y_e\omega_e(v+\tfrac{1}{2})^2 + \ldots \quad (29)$$

Diese Größe kann auch als Abstand zweier imaginärer Niveaus $v + \frac{1}{2}$ und $v - \frac{1}{2}$ oder einfach als $dG(v)/dv$ betrachtet werden. ω_v nimmt mit wachsendem v ab, da x_e positiv und $\gg y_e$ ist.

Der Veränderung des Rotationstermes durch die gleichzeitige Schwingung wird Rechnung getragen, indem die Koeffizienten B_e, D_e ... durch andere B_v, D_v ... ersetzt werden, die von v abhängen. Es wird nun:

$$F(v, J) = B_v J(J+1) + D_v J^2(J+1)^2 + \ldots, \quad (30)$$

wo $B_v = B_e - \alpha(v + \frac{1}{2}) + \ldots$, und $D_v = D_e + \beta(v + \frac{1}{2}) + \ldots$ α und β sind positive Konstanten, welche viel kleiner sind als B_e bzw. D_e. Hier ist $B_v = h/8\pi^2 c I_v$, wo I_v das effektive Trägheitsmoment des Moleküls in dem Schwingungszustand ist, der durch v gegeben ist. Da $G(0) \neq 0$ ist, müssen streng genommen auch bei den reinen Rotationsspektren der Gleichung (27) bereits die Koeffizienten mit dem Index v eingesetzt werden.

Bleibt auch weiter $\nu_e = 0$, jedoch $\nu_v \neq 0$, so kommt es zur Emission (oder Absorption) einer Rotationsschwingungsbande. Da die Schwingungen anharmonisch sind, kann $\Delta v = 1, 2, 3$ sein, wird aber in der Regel nicht größer. Die Banden liegen daher nicht im Sichtbaren, sondern im nahen Infrarot. Es wird $\nu = \nu_v + \nu_r$, und da $\nu_v \gg \nu_r$ ist, bleibt ν auch positiv für Sprünge $\Delta J = -1$. Wir erhalten also jetzt zwei Zweige, einen positiven oder R-Zweig ($\Delta J = +1$) und einen negativen oder p-Zweig ($\Delta J = -1$). Es wird, wenn wir wieder J statt J'' schreiben:

$$\nu = \nu_v + \nu_r = G(v') - G(v'') + F(v', J \pm 1) - F(v'', J). \quad (31)$$

Für die Bildung der Termdifferenzen ist zu beachten, daß die Differenzen der Koeffizienten B und D jetzt nicht mehr Null, sondern $B_{v'} - B_{v''} = -\alpha(v' - v'')$ und $D_{v'} - D_{v''} = \beta(v' - v'')$ ist, wo α und β, da die Elektronenenergie sich nicht ändert, Konstante sind. Da $\beta \ll \alpha$ ist, erhält man für ν in Abhängigkeit von J zwei parabelähnliche Kurven (s. Fig. 28), die, da auch $\alpha \ll B_{v'} + B_{v''}$ ist, fast in Geraden ausarten. Die $P(0)$-Linie, die mit der Nullstelle zusammenfallen würde, fällt aus, da sie $J' = -1$ verlangen würde. Die Intensität der Linien, die durch die Länge der Striche gekennzeichnet ist, wird in beiden Zweigen nach einem durch den Boltzmann-Faktor bestimmten Gesetz geregelt. Solche Banden wurden für *HF*, *HCl*, *HBr*, *CO* und *NO* im Gebiete $\lambda \sim 1$ bis $5\,\mu$ beobachtet, und zwar als Absorptionsbanden, für die meist (bei Zimmertemperatur) $v'' = 0$ ist. Man nennt (1,0) die Grundbande und (2,0) die erste, (3,0) die zweite ... Oberbande, da ihre Nullstellen in der Nähe von ω_e, $2\omega_e$, $3\omega_e$ ... liegen.

Die obigen Ausführungen gelten streng nur, wenn der Einfluß der Elektronenenergie auf die Rotationsterme vernachlässigt wird, oder dann, wenn das Molekül kein resultierendes Bahn- und

Spindrehmoment der Elektronen besitzt (d. h. wenn es sich um einen $^1\Sigma$-Term handelt). Findet außer einem Sprung in v und J auch ein Sprung in der Elektronenhülle statt — und die Gleichzeitigkeit der drei Sprünge wird wenigstens für nichtpolare Molekeln vom Korrespondenzprinzip gefordert —, so ist auch $\nu_e \neq 0$, und die Frequenz der Linie rückt ins Sichtbare oder Ultraviolett. Am einfachsten liegt der Fall für einen $^1\Sigma \rightleftharpoons {}^1\Sigma$-Übergang. Die Wellenzahl einer Bandenlinie wird dann:

$$\nu = \nu_e + \nu_v + \nu_r = \nu_0 + F'(v', J \pm 1) - F''(v'', J). \quad (32)$$

Hier ist aber zu beachten, daß jeder Elektronenterm seinen eigenen Satz von molekularen Konstanten B_e, α, I_e, r_e, D_e, β ... hat. Sie werden daher alle durch Hinzufügen von $'$ und $''$ als für die beiden Elektronenterme verschieden gekennzeichnet, ebenso wie die Symbole für die Terme T_e, G und F. Zur Abkürzung wird statt $B'_{e'}$, $B''_{e''}$ ... auch B', B'' ... geschrieben.

Trotz der Ähnlichkeit der Gleichungen (31) und (32) treten doch bemerkenswerte Unterschiede im Aussehen der Banden ein. Da $|B' - B''|$ hier bedeutend größere Werte annehmen kann, tritt die Abweichung der J: ν-Kurven von der Geraden (der Parabelcharakter) viel stärker hervor (s. Fig. 27). Schon bei kleinen J-Werten kann der Scheitel der Parabel erreicht sein und die Bande bildet einen Bandenkopf. Ferner kann $(B' - B'')$ sowohl negativ $(I' > I'')$ als auch positiv $(I' < I'')$ sein, die Bande also gegen Rot (wie bei den Rotationsschwingungsbanden immer) als auch gegen Violett abschattiert sein. Ferner tritt bei den Elektronenbanden oft der Übergang $\Delta J = 0$ auf, d. h. es entsteht ein dritter Zweig (Nullzweig oder Q-Zweig). Bei den Rotationsschwingungsbanden wäre dieser (er ist bei den zweiatomigen Molekeln noch nicht beobachtet worden) wegen der Kleinheit der Differenz $F' - F''$ bei der Nullstelle zusammengedrängt.

Besitzt das Molekül ein Drehmoment vom Bahnimpuls oder Spin der Elektronen oder von beiden herrührend, so werden diese mit dem Drehmoment der Kernrotation ein resultierendes Drehmoment bilden, das durch J bestimmt ist. Je nach der Wechselwirkung unterscheidet man verschiedene Kopplungsfälle, von denen Hunds Fall a und b die wichtigsten sind. An Stelle von $\sqrt{J(J+1)}$ tritt dann in der Gleichung für den Rotationsterm die Zahl N, die das Drehmoment der Kernrotation bestimmt, aber keine Quantenzahl ist. Sie setzt sich je nach dem Kopplungsfall vektoriell in bestimmter Weise zusammen aus den Quantenzahlen L und S für den resultierenden Bahn- und Spindrehimpuls, Λ und Σ für die Komponenten von L und S parallel zur Kernverbindungslinie, $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ für das gesamte Elektronendrehmoment parallel der Kernverbindungslinie, ferner aus der Quantenzahl K für das aus Kernrotation und Bahnmoment resultierende Drehmoment $\sqrt{K(K+1)}$ und J für das totale Drehmoment $\sqrt{J(J+1)}$, welches sich aus Kernrotation, Bahn- und Spinmoment zusammensetzt. Für Hunds Fall a bzw. b ist:

$$\left.\begin{aligned} N^2 &= J(J+1) - \Omega^2 + S(S+1) - \Sigma^2 \\ &\text{bzw.} \\ N^2 &= K(K+1) - \Lambda^2. \end{aligned}\right| \quad (33)$$

Durch die Kopplung von Bahn-, Spin- und Kernrotationsmoment wird eine Aufspaltung der Linien in Multipletts bewirkt, so daß im allgemeinen mehrere P-, Q- und R-Zweige mit gemeinsamer oder getrennter Nullstelle auftreten. Je nachdem, ob $\Lambda = 0, 1, 2, 3 \ldots$ ist, bezeichnet man die Elektronenterme durch die Symbole Σ, Π, Δ, Φ ... Die übrigen Quantenzahlen werden in der Weise berücksichtigt, daß ein Präfix links oben die Multiplizität $(2S+1)$ des Terms angibt und ein Index rechts unten den Wert von Ω. Es bezeichnet also $^2\Pi_{1/2}$ einen Doublett-Π-Term $(\Lambda = 1,\ S = \frac{1}{2})$, für den $\Omega = \frac{1}{2}$ und daher $\Sigma = -\frac{1}{2}$ ist.

Auch hier ist innerhalb der Banden der Intensitätsverlauf in der Hauptsache durch das Boltzmannsche Verteilungsgesetz bestimmt (s. Fig. 27). Jedoch können durch Zusammenfallen von Linien beider Zweige einzelne Linien verstärkt werden. Eine besondere als Intensitätswechsel bekannte Anomalie wird von der Wellenmechanik für Moleküle mit gleichen Atomen (z. B. $^{16}O^{16}O$ oder $^{35}Cl^{35}Cl$) gefordert. Ist der Kernspin Null, so fällt jede zweite Linie ganz aus; ist Kernspin vorhanden, so tritt jede zweite Linie mit geschwächter Intensität auf. Aus dem Intensitätswechsel kann auf die Größe des Kernspins geschlossen werden.

Für die Berechnung von ν_v bzw. ν_0 in Gleichung (32) und für die Verteilung der Banden im Bandensystem (Schwingungsstruktur) ist zu beachten, daß jeder Elektronenterm seine eigene Funktion $G(v)$ mit den Koeffizienten ω_e, x_e, y_e ... besitzt, die daher in der üblichen Weise durch $'$ und $''$ für den höheren und niedrigeren Term unterschieden werden müssen. Für die Nullstelle wird:

$$\nu_0 = \nu_e + \nu_v = \nu_e + G'(v') - G''(v''). \quad (32a)$$

Für $v' - v'' = \Delta v$ ist, da die Schwingungen anharmonisch sind, jeder ganzzahlige Wert möglich; im Gegensatz zu den Rotationsschwingungsbanden sind aber hier neben positiven auch negative Werte möglich, da auch für diese ν positiv

bleibt wegen $v_e \gg v_v$. Banden mit demselben Endschwingungszustand v'' (bzw. mit demselben Anfangszustand v') faßt man zu einem v'-Bandenzug (bzw. v''-Bandenzug) zusammen. Dagegen nennt man Banden mit demselben Δv eine Bandengruppe (s. Fig. 24).

Zwischen den Molekülkonstanten bestehen theoretische Beziehungen, mit denen es möglich ist, alle Konstanten durch die beiden wichtigsten, ω_e und B_e, auszudrücken. So erhält Kratzer für:

$$x_e = \frac{3B_e}{\omega_e}, \quad \alpha = \frac{6B_e^2}{\omega_e}, \quad D_e = -\frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \qquad (34a)$$

und Birge für die Koeffizienten der zwei nächsten Glieder von Gleichung (26) und (30) nämlich:

von

$$J^3(J+1)^3 : F_e = \frac{2D_e^2}{B_e} - \frac{\alpha\omega_e D_e^2}{6B_e^3}$$

und von

$$J^4(J+1)^4 : H_e = \frac{3D_e F_e}{B_e} - \frac{5D_e^3}{B_e} + \frac{F_e^2}{D_e} - \frac{8D_e^2 x_e}{3\omega_e}. \qquad (34b)$$

Ferner erhalten Birge und Hyman für β:

$$\frac{\beta}{D_e} = \frac{\omega_e}{24B_e}\cdot\left(\frac{\alpha}{B_e}\right)^2 + 5\left(\frac{\alpha}{B_e}\right) - 8x_e. \qquad (34c)$$

Für die Glieder $y_e\,\omega_e$ usw. in Gleichung (28) erhält Gibson (97) durch eine Überlegung mehr korrespondenzmäßiger Natur Proportionalität zu $I_e^{1/2}$, I_e^2 usw.

Um den Isotopieeffekt zu übersehen, schreiben wir noch zur Abkürzung $u = (v + \frac{1}{2})$ und erhalten für die Schwingungs- und Rotationsterme:

$$G(v) = \omega_e u - x_e\omega_e u^2 + y_e\omega_e u^3 + \cdots \qquad (35)$$

$$F(J) = (B_e - \alpha u)N^2 + (D_e + \beta u)N^4 + F_e N^6 + H_e N^8 + \cdots \qquad (36)$$

Wir betrachten nun ein Paar von zweiatomigen (Isotopen-) Molekülen MM' und M^iM', bei denen in beiden Fällen der eine Verbindungspartner dieselbe Masse M' besitzt, während der andere Partner einmal das häufigere Isotop M, das andere Mal das seltenere Isotop M^i desselben Elementes ist. Ihre reduzierten Massen sind also:

$$\mu = \frac{MM'}{(M+M')} \quad \text{und} \quad \mu^i = \frac{M^iM'}{(M^i+M')}. \qquad (37)$$

Die Abhängigkeit der Koeffizienten von Gleichung (35) und (36) vom Trägheitsmoment (I_e) bzw. der reduzierten Masse ($\mu = I_e/r_e^2$) ergibt sich für ω_e und B_e aus den Definitionen und für die anderen aus den Gleichungen (34). Da r_e für die beiden Isotopenmoleküle, weil durch die Kernladung bestimmt, als gleich angenommen wird, unterscheiden sie sich nur durch die resultierende Masse μ. Es ist bequem, $\sqrt{\mu/\mu^i}$ durch einen Buchstaben ϱ zu bezeichnen. Denn das Verhältnis der Konstanten der beiden Moleküle für einen gegebenen Elektronenterm ist eine einfache Potenz von ϱ. Z. B. da B_e sich wie μ^{-1} ändert, ist $B_e^i/B_e = \mu/\mu^i = \varrho^2$. Die Resultate für die übrigen Koeffizienten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Koeffizient:	$\omega_e,\ x_e\omega_e,\ y_e\omega_e, \ldots$	$B_e,\ \alpha,\ D_e,\ \beta,\ F_e,\ H_e$
ist proportional zu:	$\mu^{-1/2},\ \mu^{-1},\ \mu^{-3/2}, \ldots$	$\mu^{-1},\ \mu^{-3/2},\ \mu^{-2},\ \mu^{-5/2},\ \mu^{-3},\ \mu^{-4}$
Koeffizient^i / Koeffizient proportional zu:	$\varrho,\ \varrho^2,\ \varrho^3, \ldots$	$\varrho^2,\ \varrho^3,\ \varrho^4,\ \varrho^5,\ \varrho^6,\ \varrho^8$

(38)

ϱ ist größer oder kleiner als 1, je nachdem ob das häufigere Molekül das schwerere oder leichtere der beiden ist, wie man aus der aus Gleichung (37) sich ergebenden Beziehung:

$$2(\varrho - 1) \doteq \varrho^2 - 1 = \frac{M'(M - M^i)}{M^i(M + M')} \qquad (39)$$

sieht.

α) Isotopieeffekt der Elektronenterme.

Ein solcher muß, wenn er überhaupt beobachtbar ist, ebenso wie bei den Linienspektren, notwendigerweise sehr klein sein. Erst wenn man die „Kernmitbewegung" berücksichtigt, würde sich eine winzige Aufspaltung ergeben. Theoretische Ansätze hierzu sind noch nicht vorhanden. F. A. Jenkins und A. McKellar (142) behaupten, einen solchen experimentell für $^{10}B^{16}O$ und $^{11}B^{16}O$ durch eine Verschiebung des Bandenursprungs festgestellt zu haben. Meist ist er jedoch vollständig zu vernachlässigen. Nur bei den H-Isotopen spielt er wegen des prozentuell großen Massenunterschiedes eine Rolle. Hier berichten neuerdings H. L. Johnston und D. H. Dawson (133) über einen Effekt anderer Art im Spektrum von OH. C. R. Jeppeson (134c) schließt aus Messungen an 12 Banden eines $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Sprunges im Spektrum von $^1H^2H$ auf einen Isotopieeffekt der Elektronenterme von $\Delta\nu = 135\ \mathrm{cm}^{-1}$. Jeppeson weist darauf hin, daß bei einem Linienspektrum der elementare (Bohrsche) Effekt $9\ \mathrm{cm}^{-1}$ wäre, wenn sich die Kernmasse wie die Massen von $^1H^1H$ zu $^1H^2H$

verändert. Der Hughes-Eckartsche Effekt gibt für ^6Li und ^7Li 3,6mal soviel, demnach 42 cm^{-1}, was immerhin in derselben Größenordnung liegt. H. Beutler und K. Mie (134d) dagegen können beim selben Elektronensprung nur $\Delta\nu = 30\ (\pm 10)$ cm^{-1} finden. Den gleichen Betrag messen sie für einen anderen ($^1\Sigma \to {}^1\Sigma$)-Sprung.

β) Isotopieeffekt der Schwingungsterme.

Aus Gleichung (35) und den drei ersten Gleichungen (38) folgt für den Schwingungsterm des selteneren Moleküls:

$$G^i(v) = \varrho\omega_e u - \varrho^2 x_e\omega_e u^2 + \varrho^3 y_e\omega_e u^3 + \dots$$

und die Isotopieverschiebung der Terme streng:

$$\left.\begin{aligned} G^i(v) - G(v) = (\varrho-1)\omega_e u - (\varrho^2-1)\, x_e\omega_e u^2 \\ + (\varrho^3-1)\, y_e\omega_e u^3 + \dots \end{aligned}\right| \quad (39a)$$

Schreibt man $2(\varrho-1)$, $3(\varrho-1)\dots$ für (ϱ^2-1), $(\varrho^3-1)\dots$, so wird näherungsweise:

$$\left.\begin{aligned} G^i(v) - G(v) \\ = (\varrho-1)\, u(\omega_e - 2\, x_e\omega_e u + 3\, y_e\omega_e u^2 + \dots) \end{aligned}\right| \quad (39b)$$

und nach Gleichung (29):

$$G^i(v) - G(v) = (\varrho-1)(v+\tfrac{1}{2})\omega_e. \quad (39c)$$

Diese Gleichung hat außer ihrer geschlossenen Form den Vorteil, daß $G(v)$ nicht bekannt zu sein braucht, da das Halbintervall ω_e zweier aufeinanderfolgender Schwingungsterme des häufigeren Moleküls der Messung direkt zugänglich ist.

Die Isotopieverschiebung:

$$\begin{aligned} \nu_v^i - \nu_v = [G^i(v') - G^i(v'')] \\ - [G'(v') \\ - G''(v'')] \end{aligned}$$

der (v', v'')-Bande kann demnach ausgedrückt werden streng nach Gleichung (39a):

$$\left.\begin{aligned} \nu_v^i - \nu_v = (\varrho-1)(\omega_e' u' - \omega_e'' u'') \\ - (\varrho^2-1)(x_e'\omega_e' u'^2 - x_e''\omega_e'' u''^2 \\ + (\varrho^3-1)(\dots) + \dots \end{aligned}\right| \quad (40a)$$

oder näherungsweise nach Gleichung (39b):

$$\left.\begin{aligned} \nu_v^i - \nu_v \\ = (\varrho-1)[\nu_v - (x_e'\omega_e' u'^2 - x_e''\omega_e'' u''^2) + \dots] \end{aligned}\right| \quad (40b)$$

oder nach Gleichung (39c):

$$\nu_v^i - \nu_v = (\varrho-1)[(v'+\tfrac{1}{2})\omega_e' - (v''+\tfrac{1}{2})\omega_e'']. \quad (40c)$$

Für Banden mit niedrigen Werten von v' und v'' kann die Differenz der quadratischen Glieder in Gleichung (40b) vernachlässigt werden, und wir erhalten:

$$\nu_v^i - \nu_v = (\varrho-1)\nu_v. \quad (41)$$

Danach beträgt die Isotopieverschiebung $100(\varrho-1)$ Proz. der Wellenzahl des häufigeren Isotopenmoleküls.

Für den Oszillationsisotopeneffekt folgt demnach: die Verschiebung ist für alle Linien einer gegebenen Bande (v', v'') dieselbe, daher auch dieselbe für den Bandenkopf wie für die Nullstelle. Die Größe der Verschiebung wächst von Bande zu Bande fast linear mit dem Abstand ν_e der Nullstelle der Bande vom Ursprung des Systems ν_e. Sie kann recht große Werte erhalten, da der Koeffizient $(\varrho-1)$ häufig von der Ordnung $\pm 0{,}01$ ist. Sie wäre beim Ursprung des Systems 0, aber ist nicht 0 für die (0, 0) Bande, da hier $u' = u'' = \frac{1}{2}$. Diese Verhältnisse illustriert Fig. 24 (nach Mulliken und Jevons), die den Oszillationsisotopeneffekt in zwei Bandensystemen zeigt. Im Falle (a) sind die Bandengruppen gut voneinander getrennt (ω_e' und ω_e'' nur wenig voneinander verschieden) und $\varrho-1$ ist negativ, d. h. die häufigere der beiden

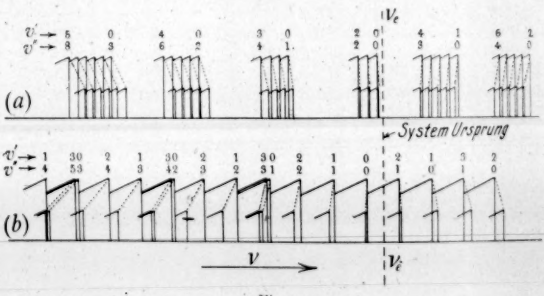


Fig. 24.

Molekeln ist die leichtere, wie im Falle von ^{63}CuJ, ^{65}CuJ. Im Falle (b) greifen die Bandengruppen ineinander über (ω_e' und ω_e'' beträchtlich verschieden) und $\varrho-1$ ist größer und positiv, d. h. die häufigere Molekel ist die schwerere, wie im Falle von ^{11}BO, ^{10}BO. Jede Linie repräsentiert eine Bande, und zwar die langen für das häufigere, die kurzen für das seltenere Molekül. Die schiefen Striche bezeichnen die Richtung der Abschattierung (gegen Rot in beiden Fällen, d. h. $\omega_e' < \omega_e''$). Die punktierten Linien verbinden Banden mit demselben (v', v''), deren Abstand die Isotopieverschiebung $\nu_v^i - \nu_v$ ist. Das Vorzeichen der Verschiebung ist auf beiden

Seiten des Ursprungs entgegengesetzt. Stets liegt die Bande für das leichtere Molekül weiter von ν_e als die entsprechende Bande des schwereren Moleküls; d. h. entsprechende Bandensysteme zweier (oder mehrerer) Isotopenmoleküle haben denselben Aufbau, aber in verschiedenem Maßstabe. Für das leichtere Molekül ist der Maßstab ungefähr im Verhältnis $1:\varrho$ oder $\varrho:1$ größer.

Die Art, wie die Größe des Oszillationsisotopeneffektes von der Masse abhängt, geht aus der Näherungsgleichung (37) für den wichtigsten Koeffizienten $(\varrho-1)$ hervor. Erstens wächst die Verschiebung fast linear mit der Differenz $M-M'$ der Massen der beiden Isotopen; z. B. muß sie für Banden mit demselben v' und v'' fast zweimal so groß sein für $^{30}Si^{14}N$—$^{28}Si^{14}N$ als für $^{29}Si^{14}N$—$^{28}Si^{14}N$. Zweitens: die Verschiebung in Prozenten von ν_e wächst mit der Masse M' des zweiten Atoms nahezu proportional, solange $M' < M$; z. B. stehen die prozentuellen Verschiebungen bei $^{65}Cu^{1}H$—$^{63}Cu^{1}H$, $^{65}Cu^{19}F$—$^{63}Cu^{19}F$, $^{65}Cu^{35}Cl$—$^{63}Cu^{35}Cl$ nahezu im Verhältnis 1:19:35 (s. Fig. 25). Drittens: Die prozentuelle Verschiebung nimmt mit wachsendem M rasch ab, wenn M—M' und M' konstant bleiben; z. B. ist sie viel größer für $^{63}Cu^{37}Cl$—$^{63}Cu^{35}Cl$ als für $^{63}Cu^{81}Br$—$^{63}Cu^{79}Br$.

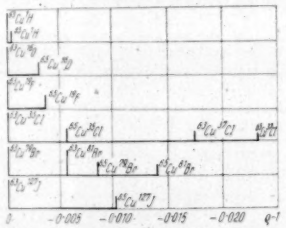


Fig. 25. Nach Mulliken.

Für den Oszillationseffekt in Banden mit großen Werten von v' und v'', besonders in einem System mit großen Werten von $x'_e\omega'_e$ oder $x''_e\omega''_e$ reicht die Näherungsgleichung (41) nicht mehr aus, und eine der exakteren Gleichungen (40) muß benutzt werden. Dies trifft besonders für Bandensysteme mit langen Bandenzügen zu; hier ist die Vernachlässigung der quadratischen Glieder in Gleichung (40b) nicht mehr gestattet, da die eine Quantenzahl (v' oder v'') sehr große Werte erreicht für sehr kleine Werte der anderen (v'' oder v'). Die Änderung der Isotopieverschiebung von Bande zu Bande in einem Bandenzug gibt am besten Gleichung (40c). Z. B. ist für einen v'-Bandenzug (v'' konstant) das zweite Glied in der eckigen Klammer konstant, während ω_v' gegeben ist durch die Hälfte des Wellenzahlenintervalls zwischen den beiden Banden $(v'+1, v'')$ und $(v'-1, v'')$, die links und rechts von der (v', v'')-Bande liegen, deren Isotopieverschiebung gesucht wird. Die Kurve, die man erhält, wenn die Isotopieverschiebung als Funktion von v' aufgetragen wird, ist (nahezu) eine Parabel (s. Fig. 26). Für die Banden eines v'-Bandenzuges soll die Isotopieverschiebung mit wachsendem v' nicht fortwährend nahezu linear wachsen, sondern soll ein flaches Maximum für eine gewisse Bande (mit demselben Werte von v' in jedem Bandenzuge) erreichen und dann mit zunehmendem Abstande der Bande vom Ursprung wieder abnehmen; die Verschiebung kann verschwinden oder ihr Vorzeichen ändern bei (oder in der Nähe von) zwei Banden in jedem Bandenzug. Diese Eigenschaften des Oszillationsisotopeneffektes in langen Bandenzügen wurden zuerst von Patkowski und Curtis (99) diskutiert und durch Beobachtung der JCl-Absorptionsbanden verifiziert.

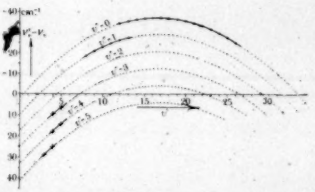


Fig. 26. Nach Patkowski und Curtis.

γ) Isotopieeffekt der Rotationsterme.

Aus Gleichung (36) und den letzten sechs Gleichungen (38) erhält man für den Rotationsterm des selteneren Moleküls:

$$F^i(J) = \varrho^2 B_e N^2 - \varrho^3 \alpha u N^2 + \varrho^4 D_e N^4 + \varrho^5 \alpha u N^4 + \varrho^6 F_e N^6 + \dots$$

und die Isotopieverschiebung der Terme:

$$\left.\begin{aligned} F^i(J) - F(J) &= (\varrho^2-1) B_e N^2 \\ &-(\varrho^3-1)\alpha u N^2 + (\varrho^4-1) D_e N^4 + \dots \end{aligned}\right| \quad (42)$$

Der Rotationsteil der Wellenzahl einer Linie, die dem Übergange $v', J' \to v'', J''$ entspricht, kann daher geschrieben werden:

$$\nu_r = (B'_e N'^2 - B''_e N''^2) - (\alpha' u' N'^2 - \alpha'' u'' N''^2) + (D'_e N'^4 - D''_e N''^4) + \dots$$

und daher die Isotopieverschiebung dieser Linie zufolge des Rotationseffektes streng:

$$\left.\begin{aligned} \nu_r^i - \nu_r &= (\varrho^2-1)(B'_e N'^2 - B''_e N''^2) \\ &-(\varrho^3-1)(\alpha' u' N'^2 - \alpha'' u'' N''^2) \\ &+(\varrho^4-1)(D'_e N'^4 - D''_e N''^4) + \dots \end{aligned}\right| \quad (43a)$$

Werden (ϱ^3-1), $(\varrho^4-1)\ldots$ durch $3/2\cdot(\varrho^2-1)$, $2(\varrho^2-1)\ldots$ ersetzt, so erhält man näherungsweise:

$$\left.\begin{aligned}\nu_r^i-\nu_r=(\varrho^2-1)\,[\nu_r-\tfrac{1}{2}(\alpha' u' N'^2-\alpha'' u'' N''^2)\\ +(D_r' N'^4-D_r'' N''^4)+\ldots]\end{aligned}\right\}\quad(43\,\mathrm{b})$$

oder wenn wir die kleinen Differenzen in Gleichung (43 b) ebenfalls vernachlässigen:

$$\nu_r^i-\nu_r=(\varrho^2-1)\,\nu_r\,.\qquad(44)$$

Diese Gleichung, die analog der Gleichung (41) gebaut ist, gibt die wichtigsten Tatsachen des Rotationsisotopeneffektes, die in Fig. 27 (Fortrat-Diagramm einer $^1\Pi\rightarrow{}^1\Sigma$-Bande) illustriert sind. Die Zweige P, Q, R gehören zu dem häufigeren und P^i, Q^i, R^i zu dem selteneren Molekül. Dieses ist das leichtere und (ϱ^2-1) zu $+0{,}2$ angenommen. Die Kreuze bezeichnen tatsächliche Bandenlinien, und die punktierten Kurven sind Extrapolationen. Die Rotationsverschiebung einer Linie ist angenähert proportional dem Wellenzahlenintervall ν_r zwischen dieser Linie und der Nullstelle ν_0 und verschwindet bei ν_0. Die Linienaufspaltung, die durch die Isotopie hervorgerufen wird, ist also symmetrisch zur Nullstelle und unterscheidet sich dadurch sehr wesentlich von ganz ähnlichen Linienaufspaltungen, die durch die Wechselwirkung von Rotation und Elektronenbewegung hervorgerufen werden. Die Bandenstruktur der beiden Isotopenmoleküle ist die gleiche, nur der Maßstab ist wieder verschieden, und zwar ist er wieder für das leichtere größer, aber jetzt im Verhältnis ϱ^2. Obwohl jetzt der Koeffizient für die Verschiebung (ϱ^2-1) in Gleichung (44) ungefähr doppelt so groß ist wie der Koeffizient $(\varrho-1)$ in Gleichung (41), ist der Rotationseffekt im allgemeinen viel kleiner als der Schwingungseffekt, da $\nu_r \ll \nu_v$. Doch kann er bei weitausgedehnten Banden immerhin einige Ångström betragen. Von den Massen der Atome M, M^i und M' hängt der Koeffizient (ϱ^2-1) des Rotationseffektes fast in derselben Weise ab wie der Koeffizient $(\varrho-1)$ des Schwingungseffektes.

Der Rotationseffekt könnte in der Art, wie er in Fig. 27 (nach Mulliken und Jevons) dargestellt ist, nur in einer Bande beobachtet werden, für die der Schwingungseffekt Null ist. Für jede andere Bande ist die beobachtete Isotopieverschiebung die algebraische Summe aus dem konstanten Schwingungseffekt und dem variablen Rotationseffekt (abgesehen von einem praktisch zu vernachlässigenden Effekt der Elektronenterme). Die drei schwach gezeichneten Parabeln der Fig. 27 müssen daher um den Betrag $\nu_v^i-\nu_v$ horizontal in der richtigen Richtung verschoben gedacht werden. Die tatsächlich beobachtete Isotopieverschiebung kann größer oder kleiner sein als die durch den Schwingungseffekt allein hervorgerufene Verschiebung, und zwar um den durch Gleichung (43) oder (44) gegebenen Betrag des Rotationseffektes.

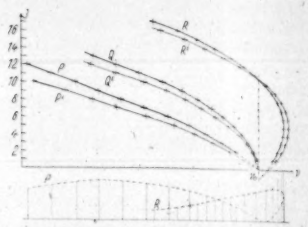


Fig. 27.

b) Bandenspektroskopische Isotopenmessungen.

α) Allgemeines.

Die Beobachtung der Isotopieverschiebung ist nicht nur für die Bestätigung massenspektroskopisch gemessener Isotopen von Wichtigkeit, sondern sie kann dort, wo z. B. wegen Hydridbildung der massenspektroskopische Nachweis eines neuen Isotopes Schwierigkeiten bereitet, die Entscheidung treffen, da eine solche Schwierigkeit für die Bandenspektroskopie nicht besteht. Insbesondere aber zur Auffindung schwacher Isotopen, deren Massenzahlen bei den kanalstrahlanalytischen Methoden stets von Molekülllinien besetzt sind, hat sich die bandenspektroskopische Methode überlegen erwiesen. So ist z. B. die Auffindung seltener Isotope von C, N, O wegen der stets vorhandenen Linien C, CH, CH_2, CH_3, CH_4, O, OH, OH_2 und anderer aus Verunreinigungen stammender Molekülllinien massenspektroskopisch sehr erschwert. Aber nicht nur für die Bestätigung zweifelhafter und die Entdeckung neuer Isotopen haben die bandenspektroskopischen Messungen aktiv in die Isotopenforschung eingegriffen. Die große Präzision der neueren Messungen der Isotopieverschiebung gestattet auch eine Präzisionsbestimmung von ϱ, wobei die Benutzung der exakten Gleichung (40) bzw. (43) mit Einschluß evtl. noch höherer Glieder notwendig wird. Die Messung von ϱ gibt allerdings nur in dem speziellen Falle der Isotopen des Standardelementes (also bei Beobachtung der Isotopieverschiebung von $^{17}O^{16}O$, $^{18}O^{16}O$) die Isotopenmasse M direkt. Sonst gibt sie nur das Verhältnis der Massen der beiden Isotopen und auch das nur bei Beobachtung des Bandenspektrums des Moleküls vom Typus M_2; denn wenn $M'=M$ ist, wird

$M/M' = 2\varrho^2 - 1$. Im allgemeinen muß für die bandenspektroskopische Massenbestimmung sowohl die Masse des Hauptisotops M als auch die Masse des gemeinsamen Verbindungspartners M' aus massenspektroskopischen Messungen als bekannt vorausgesetzt werden. Wie R. Mecke und K. Wurm (111) hervorheben, steht und fällt allerdings die Möglichkeit, Isotopengewichte nach dieser Methode mit höherer Genauigkeit zu bestimmen mit der Annahme der Gleichheit der Kernabstände in den beiden Isotopenmolekülen. Denn eigentlich liefert die Isotopieverschiebung das Verhältnis der beiden Trägheitsmomente, und erst unter Voraussetzung gleichen Kernabstandes das Verhältnis der reduzierten Massen. Der Kernabstand wird in erster Linie durch das äußere Kernfeld reguliert. Daß dieses für Isotopen nicht vollständig identisch ist, zeigen die Erklärungsversuche für die Isotopieverschiebung bei Linienspektren. Auch wäre eine Abhängigkeit des Kernabstandes von der Masse denkbar. Das Fehlen eines Isotopieeffektes der Elektronenterme weist jedoch nach Mecke und Wurm (111) darauf hin, daß dies nicht der Fall ist.

Ferner ist es einleuchtend, daß man aus Intensitätsmessungen auch die r.H. von Isotopen bestimmen kann. Wenn die r.H. zweier Isotopen $M : M' = a : 1$ ist, dann ist die Häufigkeit zweier Isotopenmoleküle $MM' : M'M'$ ebenfalls $a : 1$, aber die r.H. der drei Moleküle des ersten Elementes $MM : M'M : M'M' = a^2 : 2a : 1$, d. h. $MM : M'M = \frac{1}{2}a : 1$. Wenn ein Element wie Br aus zwei Isotopen gleicher r.H. besteht, so muß in einem Br_2-Bandensystem die Intensität korrespondierender Bandenlinien von $^{79}Br^{79}Br$, $^{81}Br^{79}Br$ und $^{81}Br^{81}Br$ im Verhältnis $1 : 2 : 1$ stehen, was auch von W. G. Brown (163) bestätigt gefunden wurde. Dabei muß auf den „Intensitätswechsel" Rücksicht genommen werden, indem die Summe der Intensitäten einer geraden Anzahl aufeinanderfolgender Linien eines Zweiges von $M'M$ verglichen wird mit der Summe der Intensitäten entsprechender Linien von MM oder $M'M'$. Strenggenommen können nur Absorptionsbanden des unangeregten Moleküls (für die $v'' = 0$) für den Intensitätsvergleich herangezogen werden[1]). In Banden mit höheren v''-Werten, gibt das Intensitätsverhältnis die r.H. von Molekülen mit diesem v''-Wert, und diese ist nicht genau gleich der r.H. der Moleküle mit $v'' = 0$, sondern es werden im thermodynamischen Gleichgewicht die Moleküle mit kleinerem ω_e, das sind die schwereren, begünstigt.

[1]) Selbst hier ist nach J. L. Dunham (100) die Übergangswahrscheinlichkeit für die Isotopen nicht ganz gleich. Der Effekt ist aber nicht sehr bedeutend.

Daß die anzubringenden Korrekturen groß sind, zeigen G. Stenwinkel (101) und A. Elliott (102, 103). Zum Beispiel erhält Elliott (102) als Mittel aus zahlreichen Messungen an den (12,1)-, (6,2)- und (12,2)-Banden das Intensitätsverhältnis 1,35 für die Linien der beiden Moleküle $^{35}Cl^{35}Cl$ und $^{35}Cl^{37}Cl$ und daraus nach Anbringung der Korrektur für den Boltzmann-Faktor, die im Falle $v'' = 2 \ldots 9$ Proz. beträgt, für die r.H. der beiden Moleküle 1,46. Wird diese Zahl noch für den Betrag überlagernder Linien um 20 Proz. auf 1,58 erhöht, so steht sie in guter Übereinstimmung mit der aus den Astonschen Isotopengewichten und dem chemischen Atomgewicht errechneten r.H. der beiden Moleküle, nämlich 1,59. Noch verwickelter liegen die Verhältnisse bei den Emissionsbanden, wo nicht mehr die Voraussetzung thermodynamischen Gleichgewichtes gemacht werden kann und wo auch bei derselben Lichtquelle die Intensitätsverhältnisse von Bande zu Bande variieren. So erhält Elliott (103) für das Intensitätsverhältnis der Linien, um nur zwei Beispiele herauszugreifen, der Banden (2,6) und (3,7) von $^{11}B^{16}O$ und $^{10}B^{16}O$ nach Korrektur für die Empfindlichkeit der Platte die recht verschiedenen Werte 3,50 und 4,37; jedoch nach Korrektur für die Anregungsfunktion die gut übereinstimmenden Werte 3,68 und 3,61.

β) Neuentdeckungen.

Bandenspektroskopisch neu entdeckt wurden die Isotopen ^{30}Si, ^{18}O, ^{17}O, ^{13}C, ^{15}N, (^{8}Be), (^{118}Cd) und (^{108}Cd).

R. S. Mulliken (104) hat im Spektrum von SiN das von Aston zunächst (25) als zweifelhaft angegebene und später (30) bestätigte ^{30}Si nachweisen können. Gleichzeitig konnte Mulliken ^{29}Si durch seine Isotopieverschiebung gegenüber dem Hauptisotop ^{28}Si bestätigen. Die r.H. von ^{30}Si findet Mulliken etwas kleiner als ^{29}Si; beide machen etwa je 1 Proz. des ^{28}Si aus. Neuerdings wird von A. McKellar (104a) die r.H. $^{28}Si : {}^{29}Si : {}^{30}Si = 89{,}6 : 6{,}2 : 4{,}2$ (vorläufige Werte) aus Intensitätsmessungen im SiN-Spektrum angegeben.

Die roten atmosphärischen O_2-Banden bestehen nach G. H. Dieke und H. D. Babcock (105) aus einem v'-Bandenzug (nach Mulliken (106) einer $^1\Sigma \rightarrow {}^3\Sigma$-Interkombination) mit $v'' = 0$, von denen die (0,0)-Bande gewöhnlich mit A, die (1,0)-Bande mit B bezeichnet wird. Nahe den Linien der A-Bande beobachteten Dieke und Babcock 26 Linien einer schwachen Bande (A'), die anscheinend dieselbe Struktur hatte, jedoch nicht in dasselbe System eingeordnet werden konnte. Nachdem Mulliken eine wenig befriedigende Erklärung mit einem

anderen benachbarten Elektronenübergang versucht hatte, fanden sie eine überraschende Deutung durch W. F. Giauque und H. L. Johnston (107), die sie als (0,0)-Bande eines seltenen $^{18}O^{16}O$-Moleküls erkannten und zeigen konnten, daß die berechnete Isotopieverschiebung (Schwingungs- + Rotationseffekt) in fast vollständiger Übereinstimmung mit den beobachteten Abständen von den Linien der A-Bande standen. Babcock (108), der inzwischen das vorliegende Material neu vermessen hatte, gab zunächst 34 weitere Linien an, welche von Dieke und Babcock (105) nicht publiziert worden waren, weil es nicht sicher war, daß sie dem O_2 angehören. Giauque und Johnston (109), denen das Manuskript der Babcockschen Arbeit zur Verfügung stand, konnten nun zeigen, daß von diesen Linien 27 zu den alternierenden Rotationstermen des $^{18}O^{16}O$-Moleküls gehören, d. h. $^{18}O^{16}O$ als ein Molekül mit zwei ungleichen Kernen zeigt keinen „Intensitätswechsel", wie ihn $^{16}O^{16}O$ besitzt. Das ist nicht nur ein neuer Beweis für die Existenz eines O-Isotops von der Masse 18, sondern auch eine glänzende Bestätigung der betreffenden Voraussagen der Wellenmechanik. Babcock (108) konnte diese Deutung durch Auffindung einer schwachen Bande B', die sich als (1,0)-Bande von $^{18}O^{16}O$ herausstellte, bestätigen. Ferner konnten Giauque und Johnston (109) zeigen, daß 19 von 22 weiteren viel schwächeren von Babcock (108) aufgefundenen Linien (A''-Bande) der (0,0)-Bande eines noch selteneren Moleküls $^{17}O^{16}O$ zuzuordnen sind. Auch bei diesem Molekül gibt es entsprechend den Forderungen der Wellenmechanik gerade und ungerade Rotationsniveaus. Babcock (108), dem diese Deutung seiner Messungen infolge eines Rechenfehlers entgangen war, konnte sie durch Messung weiterer Linien bestätigen; ferner konnte er die r.H. von $^{18}O : {}^{16}O$ zu 1 : 1250 und die von $^{17}O : {}^{18}O$ zu 1 : 10^4 schätzen. Nachdem R. T. Birge (110) noch einen Rechenfehler bei Dieke und Babcock (105) in der Bestimmung der Nullstelle der A-Bande verbessert hatte, wurde die Übereinstimmung zwischen den für ^{18}O und ^{17}O berechneten Linien praktisch vollkommen. Auch in einem Bandensystem des Absorptionsspektrums von NO (γ-System, $^2\Sigma \leftarrow {}^2\Pi$) konnte S. M. Naudé (118) in den (1,0)- und (2,0)-Banden zeigen, daß je zwei starke Bandenköpfe des Moleküls $^{14}N^{16}O$ von zwei Paaren viel schwächerer Bandenköpfe begleitet sind, die den Molekülen $^{14}N^{17}O$ und $^{14}N^{18}O$ zugeordnet werden müssen. Auch in der (0,0)-Bande konnte das letztere Molekül nachgewiesen werden. Die r.H. von $^{16}O : {}^{18}O : {}^{17}O$ gibt Naudé zu $1075 \pm 110 : 1 : 0{,}12$ an. Auch für die Masse von ^{18}O wurde sehr bald durch Präzisionsmessungen von e ein genauer Wert gefunden, und zwar zunächst aus dem Rotationseffekt der (0,0)-Bande von R. Mecke und K. Wurm (111), deren Wert jedoch nach W. Weizel[1]) fehlerhaft sein soll. Nachdem von H. D. Babcock und W. P. Hoge (112) weitere Linien für $^{17}O^{16}O$ in der (0,0)-Bande und für $^{18}O^{16}O$ in den (0,0)-, (1,0)- und (2,0)-Banden gemessen worden waren, wurde von H. D. Babcock und R. T. Birge (112) nach einem von Birge (112) angegebenen Verfahren ein Präzisionswert für ^{18}O (18,0026 mit einem Fehler von nur 1 in 10^5) aus dem Schwingungseffekt berechnet, der mit dem (notwendigerweise ungenaueren) Werte aus dem Rotationseffekt sehr gut übereinstimmt. Auch für die Masse von ^{17}O hat R. T. Birge (121) eine Berechnung aus bandenspektroskopischen Messungen in Aussicht gestellt[2]). Für die Masse von ^{17}O hat W. F. Giauque (220) aus Atomzertrümmerungsdaten von G. Kirsch einen Präzisionswert errechnet, auf einem Wege, der später von J. Chadwick, J. E. R. Constable und E. C. Pollard (221) auch für andere Elemente beschritten wurde. Da diese Werte jedoch gewisse Voraussetzungen über den Kernaufbau enthalten, wurden sie hier nicht aufgenommen. Die r.H. der O-Isotopen wurde durch besonders sorgfältige Messungen von R. Mecke und W. H. J. Childs (113) zu $^{16}O : {}^{18}O : {}^{17}O = 630 \pm 20 : 1 : 0{,}2$ festgelegt durch Messungen an der (0,0)-Bande der drei Moleküle $^{16}O^{16}O$, $^{18}O^{16}O$ und $^{17}O^{16}O$ (A-, A'- und A''-Bande). Die Linienintensitäten, die nach einer Nullmethode gemessen wurden, geben nach Berücksichtigung des Intensitätswechsels bei dem symmetrischen Molekül $^{16}O^{16}O$ direkt das Mischungsverhältnis der Isotopen, wenn noch, wie bei den Elliottschen Messungen an Cl_2 und BO, die aus dem Intensitätsverteilungsgesetz entspringenden Korrekturen angebracht werden. Dazu wurde von Mecke und Childs das Gesetz der Intensitätsverteilung in den atmosphärischen Banden mit einer experimentellen Sicherheit von 1 ± 2 Proz. festgelegt und auf die Temperaturverteilung in der Atmosphäre entsprechend Rücksicht genommen. Der nach den Babcock-Naudéschen Messungen nicht vermutete relativ hohe Gehalt von ^{18}O bewirkt eine außerhalb der Fehlergrenzen liegende Verschiedenheit der bei

1) Handb. d. Exp. Phys., Erg.-Bd. 1 S. 368.

2) Eine diesbezügliche Publikation ist dem Referenten jedoch nicht bekannt geworden. Der in den Tabellen von F. W. Aston, Mass-Spectra and Isotopes, und von N. F. Mott, Handb. d. Phys. Bd. **24**, 1, angegebene und irrtümlich bandenspektroskopischen Messungen zugeschriebene Wert $^{17}O = 17{,}0029$ wurde von Birge (121) aus Atomzertrümmerungsdaten von Chadwick, Constable u. Pollard (221) berechnet.

den massenspektroskopischen ($^{16}O = 16$) und chemischen ($O = 16$) Methoden benutzten Standards, so daß die massenspektroskopischen Atomgewichte noch mit 0,99978 zu multiplizieren sind, um mit den chemisch gemessenen vergleichbar zu sein. Nach den neuen massenspektrometrischen Messungen von Smythe (83a) erhöht sich die r.H. von ^{18}O noch etwas, nämlich $^{16}O : {}^{18}O = 503 \pm 10$; der Umrechnungsfaktor wird damit 0,99973.

A. S. King und R. T. Birge (114) konnten zeigen, daß in den Swan-Banden ($^3\Pi \to {}^3\Pi$) von C_2 die starken Banden (1,0) und (2,0) von zwei schwachen Banden begleitet sind, deren Linien Abstände von den entsprechenden Linien der Haupt-$^{12}C^{12}C$-Bande aufweisen, die mit der berechneten Isotopieverschiebung (Schwingungs- + Rotationseffekt) für ein $^{13}C^{12}C$-Molekül übereinstimmen. Die Existenz von ^{13}C konnte von Birge (115) im Absorptionsspektrum von CO (nach Beobachtungen von Hopfield) und von King und Birge (116) in den „violetten" Banden von CN sichergestellt werden. In den C_2-Banden zeigen auch hier wieder, da ^{12}C den Kernspin Null hat, die dem symmetrischen Molekül $^{12}C^{12}C$ zugehörigen Hauptbanden den alternierenden Linienausfall, während die dem unsymmetrischen Molekül $^{13}C^{12}C$ zugehörigen schwachen Begleitbanden erwartungsgemäß kein „staggering" aufweisen. Die Messung der r.H. gestaltet sich sehr schwierig, da je nach der Temperatur der Strahlungsquelle recht verschiedene Werte erhalten werden. Sie ist nach King und Birge (116) etwa $^{13}C : {}^{12}C = 1 : 400$. Das Massenverhältnis $^{12}C : {}^{13}C$ wird von den beiden Autoren zu 12 : 13 angegeben mit einer Genauigkeit von 1 in 10^4. Daraus berechnet sich mit Astons Werten für ^{12}C ein Packungsanteil für ^{13}C von $+3{,}0 \pm \sqrt{0{,}3^2 + (13/12)^2} = +3{,}0 \pm 1{,}1$ und eine Masse von 13,0039. Für die r.H. wird neuerdings durch Messungen am C_2-Spektrum von F. A. Jenkins und L. S. Ornstein (117) der Wert $^{13}C : {}^{12}C = 1 : 106$ angegeben, der sich in guter Übereinstimmung mit dem von Tate, Smith und Vaughan (59a) und Vaughan, Williams und Tate (59b) massenspektroskopisch gemessenen Werte und mit dem von M. Woodhead und R. Whytlaw-Gray (228) gemessenen chemischen Atomgewicht von $C = 12{,}011$ befindet, mit dem jedoch das internationale Atomgewicht von C nicht zu vereinbaren ist.

S. M. Naudé (118) fand in den schon erwähnten Banden des NO zwischen den Bandenköpfen, die dem $^{14}N^{17}O$ und $^{14}N^{18}O$ entsprachen, auch Bandenköpfe, deren Lage einem Molekül $^{15}N^{16}O$ entspricht. Die Existenz von ^{15}N wurde von G. Herzberg (119) sichergestellt, der in einem Bandensystem ($^3\Pi \to {}^3\Pi$) des N_2 bei zwei Banden die intensiven Tripletköpfe der P-Zweige, die zum $^{14}N^{14}N$ gehören, von schwachen Tripletköpfen begleitet fand, die dem $^{15}N^{14}N$ zugeschrieben werden müssen. Für die r.H. ist wohl der beste bandenspektroskopische Wert der von G. M. Murphy und H. C. Urey (120) an den NO-Banden gemessene: $^{15}N : {}^{14}N = 1 : 346$, unter Zugrundelegung des Mecke-Childschen Wertes für $^{18}O : {}^{16}O$. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von R. T. Birge und T. H. Menzel (227) aus dem Astonschen Wert des Isotopengewichtes für ^{14}N und dem chemischen Atomgewicht von N berechneten Verhältnis $^{15}N : {}^{14}N = 1 : 320$. Der massenspektroskopische Wert von Vaughan, Williams und Tate (59b), nämlich $1 : 265 \pm 8$ gibt noch etwas größere r. H. für ^{15}N. Aus den Messungen von Herzberg (119) berechnet Birge (121) für die Masse von ^{15}N die Werte 15,0065 bzw. 14,999, im Mittel 15,0027, was für den Packungsanteil $+2{,}0$ ergibt.

W. W. Watson und A. E. Parker (122) fanden in der (0,0)-Bande des Bandensystems ($^2\Pi \to {}^2\Sigma$) des BeH schwache Linien, die einer Isotopieverschiebung (berechneter Rotationseffekt + einem geschätzten Schwingungseffekt) für $^8Be^1H$ entsprachen. Die r.H. $^8Be : {}^9Be$ wird zu 1 : 2000 geschätzt. E. Olsson (123) jedoch bezweifelt nach Untersuchung desselben Spektrums den Nachweis für die Existenz von ^8Be und deutet einen Teil der entsprechenden Linien als Interferenzlinien.

Nach einer vorläufigen Mitteilung von E. Svensson (124) lassen sich durch ihre Isotopieverschiebung im Spektrum von CdH nicht nur die bekannten Isotopen ^{114}Cd, ^{112}Cd, ^{110}Cd und ^{116}Cd bestätigen (die von Aston ebenfalls angegebenen Isotopen ^{111}Cd und ^{113}Cd liegen zu ungünstig dafür), sondern auch die neuen Isotopen ^{118}Cd und ^{108}Cd nachweisen. Eine Bestätigung steht noch aus.

γ) Messungen an bekannten Isotopen.

In den Rotations-Schwingungsspektren wurde, wie in der Einleitung erwähnt, zum erstenmal von Loomis (93) und Kratzer (94) in den Beobachtungen von Imes (125) an der HCl-Absorptionsbande (2,0) (erste Oberbande) bei $1{,}76\,\mu$ ein Nachweis für die Isotopieverschiebung in Bandenspektren, und zwar für ^{35}Cl und ^{37}Cl gefunden. Die Komponenten für $^1H^{35}Cl$ und $^1H^{37}Cl$ (siehe Fig. 28) wurden inzwischen von Ch. F. Meyer und A. A. Levin (126) vollständig getrennt nicht nur in dieser, sondern auch in der Grundbande (1,0) bei $3{,}46\,\mu$ aufgenommen. H. Becker (127) hat nach einem genauen Studium der $P(3)$-Linie der (2,0)-Bande ein Isotop

^{39}Cl vermutet und glaubte dies aus den Beobachtungen von Meyer und Levin (126) bestätigt zu finden. G. Hettner und J. Böhme (128), die die (2,0)-Bande noch einmal mit größerer Dispersion aufnahmen, fanden bei jedem Dublett noch einen dritten Begleiter für ^{39}Cl und

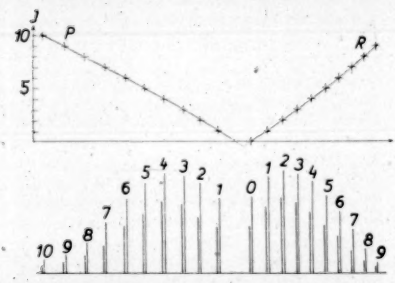


Fig. 28. Nach Jevons.

bei einigen Linien Anzeichen eines vierten Isotops ^{40}Cl. Jedoch konnten von J. D. Hardy und G. B. B. M. Sutherland (129) bei einer mit größter Dispersion derselben Oberbande aufgenommenen Untersuchung keine Spur dieser Isotopen gefunden werden, trotzdem sich noch eine r.H. von $^{39}Cl : {}^{35}Cl > 1 : 1600$ hätte nachweisen lassen müssen, so daß die von Hettner und Böhme (128) aufgefundenen Maxima wohl eine andere Deutung finden müssen. Durch Beobachtung der Elektronenbanden von $AgCl$ im Sichtbaren konnten M. Ashley und F. A. Jenkins (148) die Existenz von ^{39}Cl noch schärfer ausschließen, nämlich $^{39}Cl : {}^{35}Cl < 1 : 4400$. Wie erwähnt, wollen neuerdings Kallmann und Lasareff (56) massenspektrographisch wieder das ^{39}Cl mit noch geringerer r.H. festgestellt haben. Keinesfalls kann diese Beobachtung als eine Stütze für die Deutung der Beobachtungen von Hettner und Böhme aufgefaßt werden, da hierzu die r.H. viel zu gering ist. — Aber auch für das inzwischen entdeckte ^2H-Isotop konnte durch die schönen Messungen von J. D. Hardy, E. F. Becker und D. M. Dennison (130) die Isotopieverschiebung festgestellt werden. Da ϱ für ^2HCl und ^1HCl sehr groß ist, ist der Schwingungseffekt sehr groß, und die Nullstelle der (1,0)-Bande liegt bei 4,8 μ. Diese liegt also gänzlich getrennt von der (1,0)-Bande für ^1HCl und jede ihrer Linien besteht wieder aus einem Dublett für $^2H^{35}Cl$ und $^2H^{37}Cl$. Die Präzisionsmessung von ϱ gibt mit Hilfe der Astonschen Werte für ^1H und ^{35}Cl für die Masse von ^2H den Wert 2,01367 $\pm$ 0,00010 in guter Übereinstimmung mit dem von Bainbridge (71, 76) massenspektrographisch gemessenen Wert. A. Bramley (131) korrigiert diesen Wert aus theoretischen Gründen auf 2,01360 mit denselben Fehlergrenzen.

In den Elektronenbanden des Sichtbaren und Ultravioletten wurde außer den erwähnten Neuentdeckungen eine Anzahl massenspektroskopisch gefundener Isotope bestätigt. Für ^2H wird im Spektrum von H_2 (in angereicherter Probe) Rotations- und Schwingungseffekt von M. F. Ashley (132) und im Spektrum von OH (ebenfalls in angereicherter Probe) von H. L. Johnston und D. H. Dawson (133) beobachtet. In nicht angereicherter Probe (reines Wasser) fanden K. Chamberlain und H. B. Cutter (134) einige schwache Linien im OH-Spektrum, die sie versuchsweise dem ^2H zuordneten. Ebenfalls in angereicherten Proben messen W. Holst und E. Hulthén (134a) im Spektrum von AlH, G. Dieke und R. W. Blue (134b) im Spektrum von $^1H^2H$ und $^2H_2$, C. R. Jeppeson (134c) an 12 Banden eines Systems von $^1H^2H$ und H. Beutler und K. Mie (134d) im Fluoreszenzspektrum von $^1H^2H$ sowohl Schwingungs- wie Rotationseffekt. Holst und Hulthen (134a) finden bei Präzisionsmessungen von ϱ^2, daß hier der Beitrag des Elektronensystems zum Trägheitsmoment nicht mehr zu vernachlässigen ist. — Für die Li-Isotopen 6 und 7 wurde von A. Harvey und F. A. Jenkins (135) Schwingungs- und Rotationseffekt im Li_2-Spektrum nachgewiesen. Für die r.H. von $^7Li : {}^6Li$ findet G. Nakamura (136) an LiH-Banden die Verhältnisse 2:1 bis 8:1 je nach den Anregungsbedingungen, während W. R. van Wijk und A. J. van Koeveringe (137) durch Messungen an Li_2-Banden dafür den Wert 7,2 angeben, der sich nicht in Übereinstimmung mit dem massenspektroskopisch besten Werte von Bainbridge (53) befindet. Durch Präzisionsmessung von ϱ aus dem Schwingungseffekt (übereinstimmend mit dem Werte aus dem Rotationseffekt) bei Li_2 geben A. McKellar und Jenkins und McKellar (138) für das Massenverhältnis von $^7Li : {}^6Li = 2\varrho^2 - 1 = 1{,}1690 \pm 0{,}0003$ an; auch hier ist die Übereinstimmung weder mit dem aus den Da Costaschen (42 und 33) Daten noch dem aus den Bainbridgeschen (46) Messungen errechneten Werte eine befriedigende. — Für die B-Isotopen 10 und 11 wurde Schwingungs- und Rotationseffekt von R. S. Mulliken (139) im Spektrum von BO beobachtet (erste Beobachtung einer Isotopieverschiebung in Elektronenbanden) und von F. A. Jenkins (140) bestätigt. A. Elliott (103) findet aus sehr sorgfältigen Intensitätsmessungen im BO-Spektrum, wie schon besprochen, den Wert 3,63 $\pm$ 0,02 für die r.H. von $^{11}B : {}^{10}B$. Dagegen geben R. T. Paton und G. M. Almy (141)

durch Beobachtungen im Spektrum von BH dafür den Wert $4{,}86 \pm 0{,}15$ an. Wegen der kleineren Isotopieverschiebung bei den Hydriden ist hier wohl auch der Einfluß der anzubringenden Korrekturen ein kleinerer. Ebenfalls am BO-Spektrum wurden die Präzisionsmessungen von ϱ von F. A. Jenkins und M. A. McKellar (142) durchgeführt, die mit Astons Werte für ^{10}B für das Massenverhältnis von $^{11}B : ^{10}B$ den Wert $1{,}09961 \pm 0{,}00006$ ergaben in vollständiger Übereinstimmung mit dem aus den Astonschen Angaben berechneten Werte. Damit wurde erstmalig die Neigung der Astonschen Kurve für die Packungsanteile an einem bestimmten Punkte nach einer völlig unabhängigen Methode mit noch größerer Genauigkeit, als sie Aston möglich war, überprüft. — Für die drei Mg-Isotopen 24, 25 und 26 wurde die Isotopieverschiebung von W. W. Watson (143) im Spektrum von MgH, von W. B. Pearse (144) im Spektrum von MgH^+ und von F. A. Jenkins und R. Grinfeld (145) im Absorptionsspektrum von MgF nachgewiesen. — Die Si-Isotopen 28, 29 und 30 wurden im Spektrum von SiN außer, wie schon erwähnt von Mulliken (104) und McKellar (104a) auch von F. A. Jenkins und H. de Laszlo (146) beobachtet. — Für die Cl-Isotopen 35 und 37 wurde die Isotopieverschiebung außer in den schon erwähnten infraroten Rotationsschwingungsspektren in vielen Spektren des Sichtbaren beobachtet. Soweit auch gleichzeitig Isotopieverschiebung für den anderen Verbindungspartner beobachtet wurde, sollen die Arbeiten bei den letzteren aufgezählt werden. Wie schon besprochen, wurde von A. Elliott (102) im Absorptionsspektrum von Cl_2 eine sorgfältige Messung der r.H. vorgenommen mit dem Resultate $^{35}Cl^{35}Cl : ^{35}Cl^{37}Cl = 1{,}46 : 1$, welcher Wert sich noch um höchstens 20 Proz. erhöhen kann, weil ein Teil der zur Messung gelangenden Linien nicht überlagerungsfrei war. Auch der Kernspin von ^{35}Cl konnte aus der Messung des Intensitätswechsels im Spektrum von $^{35}Cl_2$ festgestellt werden. Ferner wurden die Cl-Isotopen beobachtet von P. C. Mahanti (146a) bei $^{27}AlCl$; von K. Hedfeld (147) bei $^{40}CaCl$; von M. Ashley und F. A. Jenkins (148) an $AgCl$; von A. Petrikaln und J. Hochberg (149) an $^{115}InCl$; von W. Jevons (150) und von W. F. C. Ferguson (151) bei $^{119}SnCl$, wobei von Jevons auch der Isotopieeffekt für die Sn-Isotopen andeutungsweise beobachtet wurde, obwohl dieser die Auflösungskraft des verwendeten Apparates überschritt; von G. E. Gibson (97), E. D. Wilson (152), J. Patkowski und W. E. Curtis (99), Darbyshire (153) und von W. G. Brown und G. E. Gibson (154) an ^{127}JCl; von W. F. C. Ferguson (155) an $^{197}AuCl$; von K. Wieland (156) an $^{200.6}HgCl$ und von K. Butkow (157) an $^{204}TlCl$. — Die K-Isotopen 39 und 41 wurden von R. Ritschl und D. Villars (158, 159) im Spektrum von K_2 beobachtet. — Für die Cu-Isotopen 63 und 65 hat R. S. Mulliken (160) die Banden der Isotopenmoleküle Cu^1H identifiziert und von R. Ritschl (159) wurde die Isotopieverschiebung (Schwingungseffekt) an den Cu-Halogeniden, und zwar für die Isotopenmoleküle $Cu^{19}F$, $Cu^{35}Cl$, $Cu^{37}Cl$, $Cu^{79}Br$, $Cu^{81}Br$ und $Cu^{127}J$ gemessen. An $Cu^{127}J$ hatte schon Mulliken (160) die Isotopieverschiebung nachgewiesen und eine Andeutung eines neuen Isotopes ^{61}Cu zu finden geglaubt. Aus den Messungen von Ritschl an CuF berechnete A. Bramley (161) für das Massenverhältnis von $^{63}Cu : ^{65}Cu = (63-x) : (65-x)$, wo x in beiden Fällen gleich ist mit einem Fehler von 1 in 10^4. — Für Zn wurden nur die beiden häufigsten Isotope 64 und 66 von K. Wieland (156) im Spektrum von $Zn^{127}J$ beobachtet. — Für die beiden Ga-Isotopen 69 und 71 wurde von A. Petrikaln und J. Hochberg (149) der Schwingungseffekt bei $Ga^{35}Cl$ gemessen. — Für Ge wurde für die Isotopen 70, 72, 74 und 76 jedoch nicht für (71), 73, (75) von C. V. Shapiro, R. C. Gibbs und A. W. Laubengayer (162) die Isotopieverschiebung bei $Ge^{32}S$ festgestellt und für ihre r.H. die Werte 61 : 68 : 100 : 11 angegeben. — Die Br-Isotopen 79 und 81 wurden außer in den schon besprochenen oder noch zu erwähnenden Banden von $CuBr$, $SrBr$, $AgBr$ und $BaBr$ von W. G. Brown (163) im Absorptionsspektrum von Br_2 nachgewiesen, der auch durch Messung des Intensitätswechsels einen Wert für den Kernspin für die beiden Isotopen erhielt; ferner von H. J. Plumley (163a) im Fluoreszenzspektrum von Br_2, von K. Wieland (156) bei $^{202}HgBr$ und von K. Butkow (157) im Absorptionsspektrum von $^{204}TlBr$. — Die Sr-Isotopen 88 und 86 (jedoch nicht 87) wurden von A. Harvey und F. A. Jenkins (135) im Spektrum von $Sr^{19}F$ und von K. Hedfeld (147) in den Banden von $Sr^{35}Cl$, $Sr^{37}Cl$, $Sr^{79}Br$ und $Sr^{81}Br$ festgestellt. — Für die beiden Ag-Isotopen 107 und 109 wurde die Isotopieverschiebung von E. Bengtsson und E. Olsson (164) bei Ag^1H, von B. A. Brice (165) bei $Ag^{35}Cl$, $Ag^{37}Cl$, $Ag^{79}Br$, $Ag^{81}Br$ und $Ag^{127}J$ beobachtet. — Für die Sb-Isotopen 121 und 123 wurde der Schwingungseffekt von S. M. Naudé (166) im Absorptionsspektrum von Sb_2 beobachtet. — Die Ba-Isotopen 136 und 138 (jedoch nicht 135 und 137) konnten von K. Hedfeld (147) in den Banden von $Ba^{35}Cl$, $Ba^{37}Cl$, $Ba^{79}Br$ und $Ba^{81}Br$ nachgewiesen werden. — Von den Hg-Isotopen wurden von E. Hulthén (167) und von S. Mrozowski (168) die Massenzahlen 198, 200, 202 und 204 in den

Banden von Hg^1H festgestellt und K. Wieland (156) hat einige Bandenköpfe im Spektrum von $HgBr$ den Molekülen $^{198}Hg^{79}Br$, $^{202}Hg^{79}Br$, $^{198}Hg^{81}Br$ und $^{202}Hg^{81}Br$ zugeordnet. — Schließlich können bei Pb nach S. Bloomenthal (169) die drei Hauptisotopen 206, 207 und 208 im Spektrum von $Pb^{16}O$ erkannt werden. Bei Blei wurde zum erstenmal ein Unterschied in den Bandenspektren von Isotopen nachgewiesen, und zwar von L. Grebe und H. Konen (170), die einen mittleren Wellenlängenunterschied von 0,055 Å für höhere Glieder einer ausgewählten Serie für Uranblei gegenüber gewöhnlichem Blei feststellen konnten.

c) Isotopieverschiebung bei drei- und mehratomigen Molekülen.

Ebenso wie die Theorie der Bandenspektren in drei- und mehratomigen Molekeln steckt auch die Theorie der Isotopieverschiebung in denselben noch in den Anfängen. Ansätze hierzu sind von E. O. Salant und J. E. Rosenthal (171) und A. Adel (171a) gemacht worden. Beobachtet wurde ein Isotopieeffekt für die Cl-Isotopen von V. Henri und O. R. Howell (172) im Spektrum von $COCl_2$ und von C. F. F. Goodeve und C. P. Stein (173) im Spektrum von ClO_2. Ferner für die H-Isotopen von E. Bartholomé und K. Clusius (173a) und von J. W. Ellis und B. W. Sorge (173b) in den ultraroten Absorptionsbanden von Wasserdampf (schweres Wasser) und von J. Franck und R. W. Wood (173c) im Ultraviolettspektrum desselben.

2. Isotopieverschiebung bei Linienspektren.

Im allgemeinen müssen zur Erklärung der Verschiedenheit der Spektren isotoper Elemente außer dem Unterschied in der Kernmasse auch andere Unterschiede herangezogen werden und der experimentelle Tatbestand ist weit verwickelter und auch theoretisch nicht so weitgehend geklärt wie bei den Bandenspektren.

a) Systeme mit einem Elektron.

Nur für Systeme mit einem Elektron (H, He^+, Li^{++}, Be^{+++}...), für die also die Bohrsche Theorie gilt, liegen die Verhältnisse einfach. Für einen Kern von der Masse M oder M^i, der von einem Elektron von der Masse m_e umkreist wird, gilt bekanntlich bei Berücksichtigung der Mitbewegung des Kernes:

$$\nu = \frac{2\pi^2 Z^2 e^2}{ch^3} \cdot \frac{M m_e}{M + m_e} \cdot \left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2}\right), \quad (45)$$

wenn Z die Kernladungszahl und n' und n'' die Hauptquantenzahlen für das obere und untere Niveau bedeuten. Die Isotopieverschiebung beträgt daher:

$$\nu^i - \nu = \frac{2\pi^2 Z^2 e^2}{ch^3}\left(\frac{M^i m_e}{M^i + m_e} - \frac{M m_e}{M + m_e}\right)\left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2}\right) \doteq \frac{m_e(M^i - M)}{M M^i} \cdot \nu. \quad (46)$$

Praktisch das einzige aber um so eindrucksvollere Beispiel hierfür ist Wasserstoff. Für ein H-Isotop von der Masse 2 beträgt die berechnete Isotopieverschiebung für die Linien α, β, γ und δ der Balmer-Serie ($n'' = 2$) bzw. + 4,16, + 5,61, + 6,29 und + 6,65 cm^{-1}. H. C. Urey, F. G. Brickwedde und G. M. Murphy (174) konnten nicht nur die Existenz eines ^2H-Isotopes durch schwache Begleiter der Balmer-Linien an den berechneten Stellen beweisen, sondern es gelang ihnen auch dieses seltene Isotop durch fraktionierte Destillation von flüssigem Wasserstoff anzureichern. Ebenso wie die Linien von ^1H sollten auch die von ^2H aus engen Doubletts bestehen. Bei der $^2H\alpha$-Linie gelang den Entdeckern auch die Auflösung des Doubletts und für die übrigen Linien konnten sie zeigen, daß sie breit sind, wie zu erwarten ist, wenn sie aus unaufgelösten Doubletts bestehen, aber nicht so breit und diffus wie die entsprechenden Linien von ^1H, wegen der geringeren Dopplerverbreiterung. Denn wegen der kleineren Masse bewegen sich bei derselben Temperatur die ^1H-Atome im Mittel 1,4mal schneller als die ^2H-Atome.

Die relative Häufigkeit von $^2H : {}^1H$ wurde aus den Expositionszeiten, die notwendig sind, um gerade die entsprechenden Linien von ^1H oder ^2H auf der Platte erscheinen zu lassen, zu 1:4000 geschätzt in Übereinstimmung mit der Voraussage von R. T. Birge und D. H. Menzel (227). Diese hatten, da aus der früheren Übereinstimmung des Astonschen Isotopengewichtes für ^1H und dem chemischen Atomgewicht für H durch die Entdeckung der O-Isotopen und ihrer relativ hohen Häufigkeit eine Diskrepanz entstand, berechnet, daß diese durch ein ^2H-Isotop von der r.H. 1:4500 überbrückt würde. Diese Übereinstimmung wurde jedoch, wie schon erwähnt, durch die Messungen von W. Bleakney (61) anfangs zerstört, nach dessen Messungen die r.H. viel geringer (1:30000) sein sollte. Da Urey und seine Mitarbeiter (175) angaben, daß ihr Wert für die r.H. durch Selbstabsorption gefälscht sein könnte und da Hardy, Barcker und Dennison (130) bei ihren bandenspektroskopischen Messungen dafür einen ähnlichen Wert (1:35000) wie Bleakney erhielten, galt dieser Wert eine Zeitlang als richtig. D. H. Rank (176)

schätzt die r.H. durch Messungen an der H-Linie sogar noch geringer (1:80000). Durch die Neubestimmung des Isotopengewichtes von ^1H durch Bainbridge (72), der einen mit dem Astonschen praktisch zusammenfallenden Wert erhielt, wurde die Lage noch verschärft. Durch die neuesten Messungen scheint jedoch die Sachlage vollkommen geklärt. Nachdem E. W. Washburn und H. C. Urey (225) entdeckt hatten, daß das Wasser einer alten elektrolytischen Zelle bedeutend reicher an ^2H ist als gewöhnliches Wasser, wurde von G. N. Lewis und R. T. Macdonald (226) eine Methode entwickelt, zur Herstellung von „schwerem" Wasser, das praktisch 100prozentig aus ^2H_2O bestand. Die letzteren konnten auch aus ihren Messungen bei der Anreicherung des ^2H-Isotopes für die r.H. desselben in gewöhnlichem Wasser den Wert 1:6500 schätzen. W. Bleakney und A. J. Gould (62) haben nun auch zeigen können, daß die r.H. von ^2H von der Vorgeschichte des verwendeten Wasserstoffes abhängig ist und daß bei Erzeugung von Wasserstoff aus reinem Regenwasser durch einen Prozeß, bei dem eine Anreicherung des leichteren Isotops vermieden wird, die r.H. $^2H:^1H = 1:5000 \pm 10$ Proz. gemessen wird in guter Übereinstimmung mit dem errechneten Werte.

St. S. Ballard und H. E. White (177) haben die Isotopieverschiebung für ^2H aus schwerem Lewisschen Wasser auch für die ersten sechs Linien der Lyman-Serie ($n'' = 1$) nachweisen können. G. N. Lewis und F. H. Spedding (178) konnten in stark angereichertem Wasserstoff auch für die $H\beta$-Linie die Doublettaufspaltung sowie die geringere Dopplerverbreiterung nachweisen. Ferner konnten sie zeigen, daß ein H-Isotop von der Masse 3, nach dem schon Urey und seine Mitarbeiter (174) gesucht hatten, sicher nicht in einem Ausmaße existiert, das größer ist als $^1/_{1000}$ von ^2H. Daraus folgt für die r.H. in gewöhnlichem Wasserstoff $^3H:^1H < 1:6 \cdot 10^6$. Kürzlich wurde aber wie erwähnt (65a) ^3H sichergestellt und $^3H:^1H = 1:10^9$ gefunden. In jüngster Zeit hat G. Hertz (179) nach seinem Verfahren reines ^2H herstellen können, in dem ^1H weder massenspektroskopisch noch im optischen Spektrum nachgewiesen werden konnte, dessen Gehalt an ^1H daher wohl unter 1 Proz. betrug. Fig. 29, Tafel IX gibt seine schöne Aufnahme der $H\alpha$-Linie von gewöhnlichem Wasserstoff und von reinem ^2H auf einer Platte wieder.

b) Systeme mit mehreren Elektronen.

Für viele von den höheren Elementen wurden Isotopieverschiebungen in den Linienspektren festgestellt, die jedoch in der Regel bedeutend größer sind, als nach der elementaren Massenkorrektur der Gleichung (46) zu erwarten wäre. Jedoch lassen sich durch Intensitätsmessungen mitunter recht gute Werte für die r.H. erhalten. — Für die Li-Isotopen gibt H. Schüler (180) aus den Hyperfeinstrukturintensitäten der Li^+-Linie $\lambda = 5485$ Å $^7Li:^6Li = 10{,}5 \pm 5$—10 Proz.: 1 an, während von L. S. Ornstein, J. A. Vreeswijk und G. Wolfsohn (180a) 8,1 ± 0,4 als der zuverläßigste Wert gefunden wird. — Für die B-Isotopen erhalten L. S. Ornstein und J. A. Vreeswijk jr. (181) durch Messungen an der Linie $\lambda = 2497{,}7$ Å für $^{11}B:^{10}B = 4{,}43:1$. — Bei Ne wurde von G. Hansen (182), E. Thomas und E. S. Evans (183) und von H. Nagaoka und T. Mishima (184) eine Isotopieverschiebung nachgewiesen bzw. gemessen, und von Ornstein und Vreeswijk (185) wurde durch Messungen an den Linien $\lambda = 5852$ Å und $\lambda = 6402$ Å das Verhältnis $^{20}Ne:^{22}Ne = 10:1$ gefunden.

Die Theorie der Isotopieverschiebung (Kernmitbewegung) für Atome mit mehreren Elektronen wurde von D. S. Hughes und C. Eckart (186) gegeben. Danach ist außer der elementaren Bohrschen Massenkorrektur, die alle Terme des Atoms gleichmäßig trifft und auch unabhängig vom Ionisierungszustand des Atoms ist, noch eine zweite Massenkorrektur zu berücksichtigen, von der nicht alle Zustände betroffen werden. Diese wäre dann 0, wenn die Elektronen des Atoms sich gänzlich unabhängig voneinander bewegen würden. Diese zusätzliche Massenkorrektur ist also wesentlich dadurch bestimmt, inwieweit sich die Elektronen in ihren Bewegungen nacheinander richten, d. h. inwieweit Phasenbeziehungen zwischen den Umlaufsbewegungen der Elektronen bestehen. Daß diese Phasenbeziehungen von Wichtigkeit für die Massenkorrektur sind, kann man leicht verstehen: wenn sich etwa die Elektronen mit Vorliebe in der gleichen Richtung bewegen, wird der Kern zur Ausbalancierung der Elektronenbewegung sich sehr viel stärker bewegen müssen, als wenn die Bewegungen der einzelnen Elektronen unabhängig voneinander erfolgen oder gar vorwiegend einander entgegengerichtet sind. Für zwei und drei Elektronensysteme (Li^+ und Li) wurde dieser Effekt von Hughes und Eckart (186) quantitativ berechnet. So ergibt sich z. B. für die Linie $\lambda = 5485$ Å von Li^+ ($2^3P \to 1^3S$) nach der elementaren Theorie (Gleichung 46) eine Isotopieverschiebung für ^6Li und ^7Li von nur $(\nu^i - \nu)_{\text{elem}} = -0{,}24$ cm^{-1}, während nach den Messungen von H. Schüler (187), wenn nach den Berechnungen von P. Güttinger und W. Pauli (188) der Effekt der Hyperfeinstruktur eliminiert wird, eine solche von $(\nu^i - \nu)_{\text{beob}} = -1{,}14$ cm^{-1} beobachtet wird. Die elementare Theorie gibt also nur ein Fünftel der beobachteten Isotopieverschiebung. Der Hauptanteil

des Isotopieeffektes muß also durch die „Phasenbeziehungen" der Elektronen geliefert werden. Das kommt daher, daß durch diese Korrektur nur der Ausgangsterm 2^3P der Linie verschoben wird, so daß der Effekt voll in der Linienfrequenz in Erscheinung tritt, während der „elementare Effekt" nahezu die gleiche Korrektur für Anfangs- und Endterm der Linie hervorruft und sich in der Linienfrequenz daher nur wenig äußert. Zusammen mit der „elementaren" Korrektur gibt die Hughes und Eckartsche Theorie hier für $(\nu^i - \nu)_{ber} \doteq 1{,}06\,cm^{-1}$ in befriedigender Übereinstimmung mit der Beobachtung. Für *Li* wurden Isotopieverschiebungen in der vorausgesagten Größe von D. S. Hughes (189) beobachtet und gemessen. — J. H. Bartlett und J. J. Gibbons (190), die die Theorie von Hughes und Eckart auf Systeme mit beliebig vielen Elektronen ausdehnen, finden für *Ne* teilweise Übereinstimmung der berechneten mit den von Nagaoka und Mishima (184) gemessenen Isotopieverschiebungen. — Ebenso findet B. H. Dickinson (191) für ^{206}Pb und ^{208}Pb, daß die nach der Theorie von Hughes und Eckart berechnete Isotopieverschiebung mit der von H. Kopfermann (210) und von H. Schüler und E. G. Jones (201) gemessenen übereinstimmt.

c) Hyperfeinstrukturuntersuchungen.

α) Allgemeines.

Im allgemeinen liegen hier die Verhältnisse sowohl theoretisch wie experimentell bedeutend komplizierter[1]). Die Tatsache, daß auch Linien von Elementen, die sicher einfach sind, eine als „Hyperfeinstruktur" (HFS) bekannte Aufspaltung zeigen, beweist, daß Isotopieverschiebungen nicht die alleinige Ursache dafür sein können. Ähnlich wie für die grobe Multiplettaufspaltung eine Kopplung zwischen dem durch die Quantenzahl L bestimmten Bahndrehimpuls und dem durch die Quantenzahl S bestimmten Spindrehimpuls der Elektronen verantwortlich gemacht wird, wird zur Erklärung der HFS in erster Linie eine Wechselwirkung zwischen dem gesamten mechanischen Drehimpuls der äußeren Elektronenkonfiguration, der durch die Quantenzahl J bestimmt ist, und einem Drehmoment (Spin) des Atomkernes mit der Quantenzahl I herangezogen. Die Kopplung von I und J zu einem Gesamtdrehimpuls F ergibt eine Aufspaltung des Grobtermes in $(2J+1)$ bzw. $(2I+1)$-Komponenten, je nachdem ob $I \gg J$ oder $J \gg I$ ist. Die Aufspaltung der Terme ist proportional dem magnetischen Moment μ des Kernes. Das Aufspaltungsbild einer Spektrallinie, d. h. ihre HFS, erhält man aus der Aufspaltung der Terme, wenn man noch die Auswahlregel für die Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen hinzunimmt. Außer $\Delta J = 0, \mp 1$ gilt noch in völliger Analogie hierzu die Regel $\Delta F = 0, \pm 1$, wobei der Übergang $F = 0 \to 0$ verboten ist. Aus der Anzahl der Terme und aus dem Vergleich der Intensitäten verschiedener HFS-Linien läßt sich I berechnen, während die Messung der Absolutwerte dieser „magnetischen" Aufspaltung das magnetische Moment μ des Kernes ergibt. Die Bestimmung dieser beiden Größen ist das eigentliche Ziel der HFS-Untersuchungen. — Zeigt ein Element keine HFS-Aufspaltung, so kann dies sowohl durch $I = 0$ als auch durch zu kleines μ erklärt werden. Streng läßt sich also der Kernspin 0 nur aus dem „Intensitätswechsel" (Linienausfall) bei Bandenspektren erschließen.

Durch die Anwesenheit von Isotopen wird die HFS in zweierlei Weise kompliziert. Erstens liegen die Komponenten der einzelnen Isotopen gegeneinander verschoben, falls eine Isotopieverschiebung in meßbarem Betrage vorhanden ist (was durchaus nicht bei allen Elementen oder bei allen Termen desselben Elementes der Fall ist); zweitens kann I und damit die Anzahl der HFS-Linien für die Isotopen verschieden sein. Die Analyse der HFS einer großen Zahl von Elementen scheint nun zu ergeben, daß der Kernspin I für Isotopen gerader Massenzahl gleich 0 (oder evtl. 1) ist, während er für Isotopen ungerader Massenzahl $\frac{1}{2}$ oder ein ungerades Vielfaches davon beträgt. Die Linien der geradzahligen Isotopen spalten also im allgemeinen nicht auf, liegen jedoch infolge der Isotopieverschiebung um gleiche Beträge gegeneinander verschoben; die Linien der ungeradzahligen Isotopen spalten je nach der Größe von I in mehrere Komponenten auf und ihre Schwerpunkte liegen gegeneinander und gegen die Linien der geradzahligen Isotopen verschoben. Die Isotopieverschiebungen sind aber nicht nur oft ein bis zwei Zehnerpotenzen größer als die durch Gleichung (46) gegebenen, sondern auch das Vorzeichen der Verschiebung ist manchmal entgegengesetzt dem aus der elementaren Theorie zu erwartenden. Während nach Gleichung (46) die dem schwereren Isotop entsprechende Linie immer eine etwas höhere Frequenz besitzen sollte, zeigen z. B. die Experimente von H. Schüler und H. Westmeyer (204), daß beim Zn^+ die Linien der schwereren Isotopen 68 und 66 gegenüber denen von 64 um 0,08 bis 0,10 cm^{-1} nach kleineren Frequenzen verschoben sind.

1) Zusammenfassende Darstellung siehe bei H. Kallmann u. H. Schüler, Hyperfeinstruktur und Atomkern. Erg. d. exakt. Naturw. **11**, 134, 1932.

Nach H. Schüler und E. G. Jones (192) ist der Richtungssinn der Isotopieverschiebung der Terme von Hg^+, Hg und Tl^+ der gleiche, aber entgegengesetzt dem von Tl, Pb^+ und Pb. Ferner ist zwar der Abstand der Schwerpunkte der magnetisch aufgespaltenen Terme zweier ungerader Isotopen angenähert gleich dem Abstande zweier gerader Isotopen, aber die Schwerpunkte der Terme der ungeraden Isotopen liegen nicht in der Mitte zwischen zwei geraden Isotopen. Es scheint demnach, daß auch die Erweiterung der elementaren Theorie durch Hughes und Eckart nicht allein den Tatsachen der Isotopieverschiebung gerecht werden kann und daß außer dem Massenunterschied (und dem Unterschied im Kernspin, der die verschiedenen Aufspaltungen bedingt) noch andere Ursachen herangezogen werden müssen. J. H. Bartlett (193) zeigte, daß durch die Möglichkeit, daß das Leuchtelektron vorübergehend in das Kerninnere eindringt, bei Isotopen mit verschiedenen Feldern innerhalb des Kernes verschiedenstarke Wechselwirkungen zustande kommen können. Das Kernfeld wird für $r > r_0$ (Kernradius) als Coulombsches angenommen und für $r < r_0$ wird hierfür der Ansatz $V(r) = -Ze^2/r_0$ gemacht. Es wird nun angenommen, daß die Isotopen verschiedene Kernradien r_0 besitzen, und zwar soll $\Delta r_0/r_0$ proportional $\Delta M/M$ sein. Nach Bartlett können dadurch die Isotopieverschiebungen von Tl, Pb und Hg durch verschiedene Kernradien erklärt werden. G. Rácah (194) verbesserte die Bartlettsche Berechnung durch Berücksichtigung sowohl der relativistischen Natur des Elektrons als auch der Abschirmung des Kerns durch andere Elektronen und erhält einen mehr als 100fach größeren Wert für die Isotopieverschiebung wie den beobachteten. Andererseits finden J. R. Rosenthal und G. Breit (195), daß Rácahs Werte für die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in der Nähe des Kernes zu finden, zu groß sind, und daß die Theorie Resultate von derselben Größenordnung liefert wie die Beobachtungen. [Siehe hierzu jedoch die Bemerkungen von H. Schüler und H. Westmeyer (196)].

β) Neuentdeckungen.

Trotz der Kompliziertheit des experimentellen Tatbestandes und trotzdem eine theoretische Klärung aller Details noch nicht gelungen ist, hat die Isotopenforschung der HFS-Analyse einige wichtige Neubeobachtungen zu verdanken. Nachdem H. Schüler (197) durch Intensitätsmessungen zeigen konnte, daß die r.H. der magnetisch aufspaltenden Isotopen bei Hg zwischen 25 Proz. und 32 Proz. liegt in Übereinstimmung mit Astons Angaben (30 Proz. ungerade Isotopen), haben H. Schüler und J. E. Keyston (198) die r.H. der aufspaltenden (ungeraden) Isotopen beim Cd zu 23 Proz. gemessen. Da eine Isotopieverschiebung bei Cd nicht nachweisbar ist, kann nur das Verhältnis der aufspaltenden zu den nichtaufspaltenden Isotopen gemessen werden. — Nachdem bereits H. Schüler und H. Brück (199) Anzeichen einer Isotopie des Tl festgestellt hatten, konnten H. Schüler und J. E. Keyston (200) noch vor der Bekanntgabe der betreffenden Untersuchungen Astons (37) zeigen, daß bei der HFS-Analyse auftretende überzählige Komponenten in bezug auf Zahl und Lage durch die Existenz zweier Isotopen erklärt werden können, deren Massenzahlen aus der bekannten Astonschen Regel für Isotopen ungeradzahliger Elemente und aus dem Atomgewicht zu 203 und 205 angenommen wurden. Die Isotopen lassen sich trotz gleichen Kernspins I getrennt nachweisen, weil a) einige Terme Isotopieverschiebung zeigen, b) in einigen Fällen die Aufspaltungen von 205 etwa 1 bis 2 Proz. größer sind als diejenigen von 203, d. h. μ ist für die beiden Isotopen verschieden. Ferner folgt aus Intensitätsmessungen eine r.H. von $^{203}Tl : {}^{205}Tl = 1 : 2{,}3$, woraus sich ein Atomgewicht von 204,4 berechnet in guter Übereinstimmung mit dem internationalen Werte 204,39. — Ferner konnten H. Schüler und E. G. Jones (201) noch vor der endgültigen Feststellung durch Aston (38) die Entdeckung eines von Aston als fraglich angegebenen Pb-Isotopes von der Massenzahl 204 berichten. Die Massenzahl kann aus der Lage der Linie relativ zu den zu ^{206}Pb, ^{207}Pb und ^{208}Pb gehörigen Linien erschlossen werden, und seine r.H. ergibt sich aus Intensitätsmessungen zu 1 Proz. Ein Pb-Isotop 209, das nach Aston mit einer Intensität existieren soll, die genügend sein sollte für dessen Nachweis nach dieser Methode, können Schüler und Jones nicht feststellen. Ferner machen die Autoren darauf aufmerksam, daß die von Aston mit verschwindend kleiner r.H. angegebenen Isotopen ^{203}Pb und ^{205}Pb isobar sind mit ^{203}Tl und ^{205}Tl und daß sie Tl-Linien auch in reinem (Akkumulatoren-) Blei spektroskopisch stets nachweisen können.

γ) Messungen an bekannten Isotopen.

Außer den schon genannten Untersuchungen beim Li und Ne wurde durch HFS-Untersuchungen eine Isotopieverschiebung noch bei folgenden Elementen mit schon bekannten Isotopen nachgewiesen. — Bei Cl deutet S. Tolansky (202) eine Linienverbreiterung als Isotopieverschiebung. — Bei K erscheint an den K-Resonanzlinien nach H. Schüler und E. G. Jones (192) ^{41}K als unsymmetrische Verbreiterung

auf den violetten Flügeln der ^{39}K-Linien. – Für die *Cu*-Isotopen wurde von R. Ritschl (203) eine Isotopieverschiebung nachgewiesen. – Bei *Zn* können H. Schüler und H. Westmeyer (204) die geraden Isotopen 64, 66, 68 und das ungerade Isotop 67 durch ihre Isotopieverschiebungen bestätigen. – Bei *In* haben F. Paschen und J. S. Campbell (204a) im Einklang mit Aston (30) kein zweites Isotop bei der *HFS*-Untersuchung finden können. – Bei *Ba* haben P. G. Kruger, R. C. Gibbs und R. C. Williams (205) eine Isotopieverschiebung zwischen den Schwerpunkten der Niveaus der ungeraden (135, 137) und der geraden (136, 138) Isotopen festgestellt. – Bei *W* werden nach N. S. Grace, H. E. White und K. R. More (206) drei Komponenten ziemlich gleichen Abstandes als Isotopieverschiebung für die geraden Isotopen (182, 184, 186) gedeutet. Intensitätsanomalien lassen auf die Anwesenheit eines vierten ungeraden, magnetisch aufspaltenden Isotopes (183) schließen. – Bei *Hg* können H. Schüler und J. E. Keyston (207) für eine Anzahl von Linien nachweisen, daß die Komponenten für die nicht aufspaltenden geraden Isotopen 198, 200, 202 und 204 infolge der Isotopieverschiebung getrennt liegen, und zwar nach Massenzahlen geordnet. Die Schwerpunkte der magnetisch aufspaltenden ungeraden Isotopen 199 und 201 lagern sich so zwischen die geraden Isotopen, daß die Reihenfolge nach Massenzahlen erhalten bleibt. Intensitätsmessungen bei einer Anzahl von Linien bestätigen vollständig die von Aston angegebenen r.H.; evtl. ist ^{199}Hg etwas stärker im Vergleich zu ^{201}Hg und ^{198}Hg. – Bei Blei wurde erstmalig eine Verschiedenheit in den Linienspektren von Isotopen, und zwar für Uranblei und gewöhnliches Blei von Aronberg (208) und von Merton (209) festgestellt und gemessen. Durch Untersuchung der HFS konnte H. Kopfermann (210) die Isotopen ^{206}Pb, ^{207}Pb und ^{208}Pb sicherstellen und durch Vergleich von reinem Uranblei (206) und Thorblei (208) eine starke Isotopieverschiebung feststellen. Dasselbe Resultat erhielten T. C. McLennan, A. B. McLay und M. F. Crawford (211). J. L. Rose und L. P. Granath (212) finden die r.H. von ^{207}Pb : ^{208}Pb viel größer im Uranblei als in gewöhnlichem Blei in Übereinstimmung mit Aston. Ferner zeigt sich die Isotopieverschiebung für die drei Hauptisotopen viel größer bei Pb^+ als bei *Pb*-Linien. K. Murakawa (213) gibt an, daß sich nicht nur die drei Hauptisotopen, sondern auch die Massenzahlen 204 und evtl. 210 durch Untersuchung der HFS bestätigen lassen, jedoch sollen im Widerspruch zu Aston die r.H. $^{204}Pb : {}^{210}Pb = 8 : 1$ und $^{208}Pb : {}^{207}Pb : {}^{206}Pb = 47{,}7 : 25{,}9 : 26{,}4$ sein.

Dagegen stellen H. Kopfermann (214) und D. A. Jackson (215) beim *Rb* fest, daß die Schwerpunkte für die beiden HFS-Niveaus zusammenfallen, also keine Isotopieverschiebung für die beiden Isotopen gemessen werden kann. Ebenso berichten H. Kopfermann und N. Wieth-Knudsen (216) für *Kr*, daß die Komponenten der geraden Isotopen zusammen- und in den Schwerpunkt des ungeraden Isotops ^{83}Kr fallen, wobei aber eine Isotopieverschiebung von 0,01 cm^{-1} oder kleiner nicht ausgeschlossen ist. Auch für *X* fallen nach H. Kopfermann (217) die Schwerpunkte sämtlicher Isotopen innerhalb der Meßgenauigkeit zusammen, jedoch haben die beiden ungeraden Isotopen ^{129}X und ^{131}X verschiedenes magnetisches und mechanisches Moment. – Für *Ga* findet J. S. Campbell (218), daß zwar die Schwerpunkte für ^{69}Ga und ^{71}Ga fast zusammenfallen, eine Isotopieverschiebung, falls überhaupt vorhanden, daher sehr klein sein muß, daß aber ebenso wie beim *Tl* die beiden Isotopen trotz gleichen Spins verschiedene magnetische Momente besitzen und daher getrennt nachgewiesen werden können. – Dasselbe zeigt sich nach S. Tolansky (218a) für die beiden Isotopen des *Sb*. – *Mo* zeigt nach N. S. Grace und K. R. More (206) im Gegensatz zum homologen *W*, wenn überhaupt eine, so eine extrem kleine Isotopieverschiebung. Die beobachtete Aufspaltung in zwei Komponenten kann auch durch magnetische Aufspaltung der ungeraden Isotopen gedeutet werden. – Für *Cr* finden diese Autoren gar keine HFS. – Eine geringe Isotopieverschiebung bestimmter Terme wurde auch bei *Cd* von H. Schüler und H. Westmeyer (219) festgestellt.

Im allgemeinen ist, wie H. Schüler und E. G. Jones (192) feststellen, die Isotopieverschiebung für die leichten und schweren Elemente größer als für die mittleren, für die sie oft nicht meßbar ist. Ferner ändert sich nach Schüler der Richtungssinn der Verschiebung mehrmals, wenn man von Element zu Element fortschreitet. Die Größe der Verschiebung wechselt beträchtlich von einem Element zum anderen, jedoch entsprechen nach Grace und More (206) beim selben Element gleichen Massendifferenzen der Isotopen annähernd gleiche Verschiebungen.

IV. Ergebnisse.

1. Zusammenfassung der Methoden.

a) Kanalstrahlanalyse.

Zusammenfassend läßt sich etwa folgendes sagen. Am allgemeinsten anwendbar für die Auffindung neuer Isotopen, für die Massenbestimmung und für die Messung der r.H. sind die

unter II besprochenen Methoden der Kanalstrahlanalyse. Von diesen gibt die Parabelmethode nicht nur ein Massen-, sondern auch für jede Masse ein Energiespektrum und läßt daher die weitgehendsten Schlüsse in bezug auf die Deutung der gefundenen m/e-Werte zu. Sie ist der Methode der gekreuzten Prismen in der Optik analog, wenn wir die eine der beiden Strahlveränderlichen beim Kanalstrahl, nämlich v mit der Wellenlänge bei Lichtstrahlen in Parallele setzen. In Bezug auf die andere Strahlveränderliche m/e wirken alle Massenspektrographen wie Prismen. Da sie jedoch keinerlei Fokussierungsmöglichkeiten enthält, ist eine Verfeinerung (Präzision in der Massenmessung) nur durch äußerst enge Ausblendung des Strahlenbündels und daher große Steigerung der Primärintensität möglich. Die unter 2 und 3 besprochenen Methoden erreichen durch einfache Fokussierung eine Steigerung der Intensität und damit der Präzision. Astons Methode vereinigt Stücke der Parabeln, die durch dieselben Parallelen zur y-Achse begrenzt werden (d. h. die dieselbe Energie besitzen), in einem Punkt (Geschwindigkeitsfokussierung); durch Ausblendung durch zwei enge Kollimatorschlitze besitzen die Strahlen von vornherein sehr geringe Richtungsdivergenz. Sie ist einem achromatischen Prismensatz vergleichbar. Auf die Linsenwirkung der Felder wird noch keine Rücksicht genommen. Dempster vereinigt ein Strahlenbündel verhältnismäßig großer Richtungsdivergenz in einem Punkt (Richtungsfokussierung); dadurch, daß alle Massen dasselbe Potential durchfallen, wird bewirkt, daß sie von vornherein nahezu dieselbe Energie besitzen, die Parabeln also nur aus Punkten bestehen, die auf Parallelen zur y-Achse liegen. Das Analogon ist die chromatisch nicht korrigierte Linse, die ein scharfes Bild nur für monochromatische Strahlen liefert. Bei den unter 6. a) und b) besprochenen Methoden soll durch doppelte Fokussierung (Richtungs- und Geschwindigkeitsfokussierung) eine größere Schärfe der den einzelnen m/e-Werten entsprechenden Linien erreicht werden. Sie sind demnach achromatischen Linsen vergleichbar. Allen diesen Methoden gemeinsam ist die Verwendung von Parabelstücken (oder Punkten), die zu denselben Abszissen (Energien) gehören. Daher ist außer der Messung der Masse auch ohne weiteres eine Messung der r. H. der Isotopen durch Vergleich der Intensität der Linien möglich, wobei jedoch bei den leichten Isotopen einige Vorsichtsmaßregeln bzw. Korrekturen anzuwenden sind. Im Gegensatz hierzu verwenden die unter 4. a) und b) besprochenen Methoden Punkte der Parabeln, die auf Geraden durch den Ursprung liegen, da sie aus dem Primärstrahl Teilchen einer einzigen Lineargeschwindigkeit (also verschiedener Energie) herausfiltrieren (Monochromator). Intensitätsvergleich der Linien gibt also ohne Kenntnis der Energieverteilung nicht die r.H. der Isotopen, dafür hat 4. a) in den Händen von Bainbridge die genauesten Massenbestimmungen der Isotopen ermöglicht. Da bei der Methode 4. b) (Smythe und Mattauch) eine elektrometrische Messung der Energieverteilung aller Ionen (Summe der Parabelprojektionen auf die x-Achse) leicht durchgeführt werden kann, ist außerdem eine Messung der r.H. der Isotopen in bestimmten Fällen möglich. Ferner soll nach dieser Methode ein besonders präziser Massenvergleich von Isotopen auch dann möglich sein, wenn ihre Massen verhältnismäßig weit auseinander liegen, wenn nur die Massenzahlen sich wie die Quadrate ganzer Zahlen verhalten. Etwas abseits von diesen Methoden steht die unter 5. besprochene Methode von Lawrence und seinen Mitarbeitern, die jedoch bisher noch nicht für die Isotopenforschung verwendet wurde.

b) Spektroskopie.

Ein Nachteil aller Methoden der Kanalstrahlanalyse ist es, daß speziell seltene Isotope nicht leicht mit Sicherheit festgestellt werden können, wenn ihre m/e-Werte durch Verunreinigungen vom gleichen m/e oder durch Hydridbildung verdeckt sein können. Davon frei sind die unter III. zusammengefaßten Methoden der optischen Spektroskopie, die daher zur Auffindung wie zur Bestätigung seltener Isotopen besonders wertvoll sind. Da der Isotopieeffekt bei den Bandenspektren im allgemeinen bei weitem größer ist als bei den Linienspektren, konnten nach dieser unter 1. besprochenen Methode eine Anzahl von Isotopen, besonders der leichten und mittleren Elemente, entdeckt oder bestätigt werden. Aber auch bei den schwersten Elementen ist, falls ein Bandenspektrum des Elementes mit einem geeigneten Verbindungspartner bekannt ist, ein Isotopennachweis möglich. Ferner erlaubt diese Methode unter günstigen Umständen eine Bestimmung des Massenverhältnisses zweier Isotopen desselben Elementes mit großer Präzision. Die Messung der r.H. der Isotopen dagegen ist nach dieser Methode nicht ganz leicht und nur nach Berücksichtigung entsprechender Korrekturen möglich. Die unter 2. zusammengefaßten Methoden der Linienspektroskopie und der HFS-Untersuchung lassen außer bei den leichtesten gerade bei den schwersten Elementen eine recht genaue Messung der r.H. der Isotopen zu. Neuentdeckungen von Isotopen sind nach dieser Methode beim H, Tl und Pb erfolgt. Wegen des

teilweise ungeklärten und recht komplizierten Isotopieeffektes ist eine Präzisionsmassenbestimmung nach dieser Methode noch nicht möglich gewesen.

c) Andere Methoden.

Nicht aufgenommen wurden in diesem Bericht die radioaktiven Methoden und Isotopen und die Methoden der Atomzertrümmerung. Die letzteren stellen nicht nur vorderhand die einzige Möglichkeit dar, instabile Isotopen nachzuweisen, sondern erlauben auch eine genaue Massenbestimmung bekannter Isotopen, und zwar mit Hilfe der Einsteinschen Beziehung aus der Energiebilanz der Reaktionsgleichung. Hierzu muß jedoch einerseits die vorausgesetzte Reaktionsgleichung erwiesen sein, wozu vielfach wieder die anderweitig gemessenen Isotopengewichte herangezogen werden, andererseits muß sichergestellt sein, daß nicht Energie durch $h\nu$-Strahlung, die nicht mitgemessen wird, verlorengeht. Nach dieser Methode wurde z. B. von W. F. Giauque (220) aus Atomzertrümmerungsdaten von G. Kirsch und von J. Chadwick, J. E. R. Constable und E. C. Pollard (221) die Masse von ^{17}O und anderen bestimmt. Auch das neue ^3H-Isotop wurde zunächst aus Zertrümmerungsversuchen von ^2H durch ^2H-Strahlen von M. L. Oliphant, P. Harteck und Lord Rutherford (221a) nach der Reaktionsgleichung $^2H + {}^2H \rightarrow {}^3H + {}^1H$ erschlossen. Für ^3H sowohl wie für das ebenfalls vermutete ^3He ($^2H + {}^2H \rightarrow {}^3He + {}^1n$) liegen bereits eine Anzahl Massenberechnungen vor.

Von den Methoden der Isotopentrennung wurden nur diejenigen gestreift, die eine 100prozentige Trennung ergaben (18, 19, 43, 66, 179, 225, 226).

Ferner wurde nicht berücksichtigt die sog. „magneto-optische" Methode von F. Allison (222), nach der es nicht nur möglich sein soll, Elemente oder Verbindungen, wenn ihre Konzentration auch nur $1:10^{11}$ beträgt, nachzuweisen, sondern die auch die Entdeckung seltener Isotopen ermöglichen soll. Allison behauptet, daß beim Faraday-Effekt eine kleine aber meßbare Verzugszeit zwischen dem Anlegen des Magnetfeldes, in dem sich die zu untersuchenden Stoffe in einer Lösung befinden, und der resultierenden Drehung der Polarisationsebene des Lichtes besteht. Diese Verzugszeit soll für die chemischen Verbindungen und für die Isotopen des Kations charakteristisch sein. Selbst wenn man Allisons Erklärung für seine Experimente zugeben wollte [siehe hierzu jedoch J. S. Webb und D. R. Morey (223)], kann die Methode nichts über die Massenzahlen aussagen und nur sehr ungefähre Aussagen über die r.H. der so gefundenen Isotopen machen. Es wurden zwar mit dieser Methode eine Menge „neuer" Isotopen gefunden, jedoch muß die Zuordnung zu bestimmten Massenzahlen auf Grund gesonderter Hypothesen erfolgen.

2. Tabelle der Isotopen.

a) Isotopen und Nachweismethoden.

Die folgende Isotopentabelle enthält außer der Ordnungszahl Z jedes Elementes die Massenzahlen m seiner bisher bekannten Isotopen, sowie die Differenz $m-Z$. Je nachdem, ob man sich die Kerne aus Protonen und Elektronen oder aus Protonen und Neutronen aufgebaut denkt, geben m und $m-Z$ bzw. Z und $m-Z$ die Anzahl der Kernbausteine an. Die experimentell gegebenen Zahlen m und Z würden bei einem Aufbau aus Neutronen und positiven Elektronen die Zahlen der Kernbausteine liefern.

Die fünfte Kolonne gibt kurz gefaßt die Methoden, nach denen das betreffende Isotop nachgewiesen werden konnte, und zwar in historischer Reihenfolge an, so daß die Methode nach der die Entdeckung erfolgte, zuerst angeführt wurde. Hier bedeutet m massenspektroskopisch, b bandenspektroskopisch, l linienspektroskopisch und HFS Hyperfeinstrukturuntersuchung. Die neben dem Buchstaben m eingeklammerten Buchstaben beziehen sich auf die entsprechenden Autoren, und zwar steht A_1 für Aston in seiner ersten Apparatur, A_2 für Aston in seiner zweiten Apparatur, B für Bainbridge, D für Dempster, Th für G. P. Thomson, T für Tate und Mitarbeiter, Z für Zeeman und de Gier und Bl für Bleakney und Mitarbeiter. Ist kein Buchstabe beigefügt, so ist das betreffende Isotop von verhältnismäßig vielen Beobachtern massenspektroskopisch nachgewiesen worden. Wie z. B. die Elemente *S*, *Ca*, *Ti*, *Cr*, *Sr* u. a. beweisen, ist es Aston gelungen, bei Elementen, bei denen in der ersten Apparatur nur ein oder zwei Isotopen nachweisbar waren, in seiner zweiten Apparatur neue, oft nicht allzu seltene Isotopen aufzufinden. Man wird daher bei Elementen, die nur in Astons erster Apparatur untersucht wurden, wie *Fe*, *Ni* usw. mehr als die angegebenen Isotopen erwarten können. Elemente mit nur einem Isotop können naturgemäß nicht das Zeichen für die spektroskopischen Methoden enthalten. Dort, wo, wie bei *Cl* oder *K*, durch die HFS-Analyse gerade nur die Isotopieverschiebung für zwei Isotopen nachweisbar war, aber keine Aussage über die Massenzahlen oder die r.H. gemacht werden konnten, steht das Zeichen HFS für beide Isotopen zugleich.

Isotopen-Tabelle.

Symbol	Ordnungszahl Z	Massenzahl m	$m - Z$	Nachweis-Methoden	Relative Häufigkeit in Proz.	Packungsanteil $\pi \cdot 10^4$	Isotopengewicht $M = m(1 + \pi)$
H	1	1	0	*m, l, b*	99,98	[+ 77,75 ± 0,35]	1,007775 ± 0,000035
		2	1	*l, m, b*	0,02	[+ 68,15 ± 0,4]	2,01363 ± 0,00008
		3	2	*m* (Bl)	10^{-7}		
He	2	4	2	*m*	100	+ 5,4 ± 0,5	[4,00216 ± 0,0002]
Li	3	6	3	*m, b, l*, HFS	8,3	[+ 24,2 ± 0,5]	6,0145 ± 0,0003
		7	4	*m, b, l*, HFS	91,7	[+ 20,9 ± 0,9]	7,0146 ± 0,0006
Be	4	(8)	(4)	(*b*)	(0,05)		
		9	5	*m* (Th, A_1, B)	99,9	[+ 17,2 ± 0,7]	9,0155 ± 0,0006
B	5	10	5	*m* (A_1, A_2, B), *b, l*	20	+ 13,5 ± 0,5	[10,0135 ± 0,0005]
		11	6	*m* (A_1, A_2, B), *b, l*	80	+ 10,0 ± 0,5	[11,0110 ± 0,00055]
C	6	12	6	*m, b*	98,92	+ 3,0 ± 0,3	[12,0036 ± 0,00036]
		13	7	*b, m* (T)	1,08	[+ 3,9 ± 1,1]	[13,0039 ± 0,0014]
N	7	14	7	*m, b*	99,62	+ 5,7 ± 1	[14,008 ± 0,0014]
		15	8	*b, m* (T)	0,38	[+ 1,8 ± ?]	[15,0027 ± ?]
O	8	16	8	*m, b*	99,76	0 per def.	16,—
		17	9	*b, m* (A_2)	0,04		
		18	10	*b, m*	0,20	[+ 3,6 ± 0,1]	[18,0065 ± 0,00018]
F	9	19	10	*m* (A_1, A_2)	100	0,0 ± 0,3	[19,0000 ± 0,0006]
Ne	10	20	10	*m*, HFS, *l*	90,00	[− 1,65 ± 0,45]	19,9967 ± 0,0009
		21	11	*m*	0,27		
		22	12	*m*, HFS, *l*	9,73	[− 2,4 ± 0,4]	21,9947 ± 0,0009
Na	11	23	12	*m*	100		
Mg		24	12	*m* (D, A_1), *b*	77,4		
	12	25	13	*m* (D), *b*	11,5		
		26	14	*m* (D), *b*	11,1		
Al	13	27	14	*m* (A_1)	100		
Si	14	28	14	*m* (A_1, A_2), *b*	89,6	− 6,5 ± 1	[27,9818 ± 0,0028]
		29	15	*m* (A_1), *b*	6,2		
		30	16	*b, m* (A_1)	4,2		
P	15	31	16	*m* (A_1, A_2)	100	− 5,6 ± 0,5	[30,9826 ± 0,0016]
S	16	32	16	*m* (A_1, A_2)	96		
		33	17	*m* (A_2)	1		
		34	18	*m* (A_2)	3		
Cl	17	35	18	*m, b* (HFS)	76	[− 5,8 ± 0,3]	34,9796 ± 0,0012
		37	20	*m, b* (HFS)	24	[− 6,0 ± 0,5]	36,9777 ± 0,0019
A	18	36	18	*m*	0,33	− 6,6 ± 0,5	[35,9762 ± 0,0018]
		38	20	*m* (Z)	0,05		
		40	22	*m*	99,62	− 7,3 ± 0,3	[39,9708 ± 0,0012]
K	19	39	20	*m, b* (HFS)	94,7		
		41	22	*m, b* (HFS)	5,3		
Ca	20	40	20	*m* (D, A_1, A_2)	97		
		42	22	*m* (A_2)	0,8		
		43	23	*m* (A_2)	0,2		
		44	24	*m* (D, A_1, A_2)	2,3		
Sc	21	45	24	*m* (A_1, A_2)	> 97		
Ti	22	46	24	*m* (A_2)	schwach		
		47	25	*m* (A_2)	schwach		
		48	26	*m* (A_1, A_2)	stark		
		49	27	*m* (A_2)	schwach		
		50	28	*m* (A_2)	schwach		
V	23	51	28	*m* (A_1)	100		

Isotopen-Tabelle (Fortsetzung).

Symbol	Ordnungszahl Z	Massenzahl m	$m-Z$	Nachweis-Methoden	Relative Häufigkeit in Proz.	Packungsanteil $\pi \cdot 10^4$	Isotopengewicht $M = m(1+\pi)$
Cr	24	50	26	m (A_2)	4,9		
		52	28	m (A_1, A_2)	81,6	$-$ 10,0 $\pm$ 3	[51,948 $\pm$ 0,016]
		53	29	m (A_2)	10,4		
		54	30	m (A_2)	3,1		
Mn	25	55	30	m (A_1)	100		
Fe	26	54	28	m (A_1)	*95*		
		56	30	m (A_1)	*5*		
Co	27	59	32	m (A_1)	100		
Ni	28	58	30	m (A_1, A_2)	*95*	$-$ 10,0 $\pm$ 2	[57,942 $\pm$ 0,012]
		60	32	m (A_1)	*5*		
Cu	29	63	34	m (A_1), b, HFS	*68*		
		65	36	m (A_1), b, HFS	*32*		
Zn	30	64	34	m (D, A_1, A_2, B), b, HFS	50,4	$-$ 9,9 $\pm$ 3	[63,937 $\pm$ 0,019]
		66	36	m (D, A_1, A_2, B), b, HFS	27,2		
		67	37	m (D, A_1, A_2, B), HFS	4,2		
		68	38	m (D, A_1, A_2, B), HFS	17,8		
		70	40	m (D, A_1, A_2, B)	0,4		
Ga	31	69	38	m (A_1), HFS, b	*60*		
		71	40	m (A_1), HFS, b	*40*		
Ge	32	70	38	m (A_1, A_2, B), b	21,2		
		72	40	m (A_1, A_2, B), b	27,3		
		73	41	m (A_2, B)	7,9		
		74	42	m (A_1, A_2, B), b	37,1		
		76	44	m (A_2, B), b	6,5		
As	33	75	42	m (A_1, A_2)	100	$-$ 8,8 $\pm$ 0,5	[74,934 $\pm$ 0,004]
Se	34	74	40	m (A_1, A_2, B)	0,9		
		76	42	m (A_1, A_2, B)	9,5		
		77	43	m (A_1, A_2, B)	8,3		
		78	44	m (A_1, A_2, B)	24,0	$-$ 8 $\pm$ 2	[77,938 $\pm$ 0,016]
		80	46	m (A_1, A_2, B)	48,0	$-$ 7,3 $\pm$ 1	[79,942 $\pm$ 0,008]
		82	48	m (A_1, A_2, B)	9,3		
Br	35	79	44	m (A_1, A_2), b	50	$-$ 9,0 $\pm$ 0,5	[78,929 $\pm$ 0,004]
		81	46	m (A_1, A_2), b	50	$-$ 8,6 $\pm$ 0,5	[80,930 $\pm$ 0,004]
Kr	36	78	42	m (A_1, A_2, B)	0,42	$-$ 9,4 $\pm$ 1	[77,927 $\pm$ 0,008]
		80	44	m (A_1, A_2, B)	2,45	$-$ 9,1 $\pm$ 1	[79,927 $\pm$ 0,008]
		82	46	m (A_1, A_2, B)	11,79	$-$ 8,8 $\pm$ 0,5	[81,928 $\pm$ 0,004]
		83	47	m (A_1, A_2, B)	11,79	$-$ 8,7 $\pm$ 0,5	[82,928 $\pm$ 0,004]
		84	48	m (A_1, A_2, B)	56,85	$-$ 8,5 $\pm$ 0,5	[83,929 $\pm$ 0,004]
		86	50	m (A_1, A_2, B)	16,70	$-$ 8,2 $\pm$ 0,5	[85,929 $\pm$ 0,004]
Rb	37	85	48	m (A_1, A_2)	75		
		87	50	m (A_1, A_2)	25		
Sr	38	86	48	m (A_1, A_2), b	10,0		
		87	49	m (A_2)	6,6		
		88	50	m (A_1, A_2), b	83,4		
Y	39	89	50	m (A_1)	100		
Zr	40	90	50	m (A_1, A_2)	*59*		
		91	51	m (A_2)	ziemlich häufig		
		92	52	m (A_1, A_2)	*12*		
		94	54	m (A_1, A_2)	*24*		
		96	56	m (A_1, A_2)	*5*		
Nb	41	93	52	m (A_2)	(100)	$-$ 8 $\pm$ 5	[92,926 $\pm$ 0,047]

Isotopen-Tabelle (Fortsetzung).

Symbol	Ordnungszahl Z	Massenzahl m	$m-Z$	Nachweis-Methoden	Relative Häufigkeit in Proz.	Packungsanteil $\pi \cdot 10^4$	Isotopengewicht $M = m(1+\pi)$
Mo	42	92	50	m (A_2)	14,2		
		94	52	m (A_2)	10,0		
		95	53	m (A_2)	15,5		
		96	54	m (A_2)	17,8		
		97	55	m (A_2)	9,6		
		98	56	m (A_2)	23,0	$-5,5 \pm 5$	[97,946 ± 0,049]
		100	58	m (A_2)	9,8	$-5,5 \pm 5$	[99,945 ± 0,050]
Ru	44	96	52	m (A_2)	5		
		(98)	(54)	m (A_2)	?		
		99	55	m (A_2)	12		
		100	56	m (A_2)	14		
		101	57	m (A_2)	22		
		102	58	m (A_2)	30		
		104	60	m (A_2)	17		
Rh	45	103	58	m (A_2)	100		
Ag	47	107	60	m (A_1), b	51		
		109	62	m (A_1), b	49		
Cd	48	(108)	(60)	b	?		
		110	62	m (A_1, B), b	14		
		111	63	m (A_1, B)	12		
		112	64	m (A_1, B), b	24		
		113	65	m (A_1, B)	10		
		114	66	m (A_1, B), b	35		
		116	68	m (A_1, B), b	5		
		(118)	(70)	b	?		
In	49	115	66	m (A_1)	(100)		
Sn	50	112	62	m (A_2)	1,07		
		114	64	m (A_2)	0,74		
		115	65	m (A_2)	0,44		
		116	66	m (A_1, A_2)	14,19		
		117	67	m (A_1, A_2)	9,81		
		118	68	m (A_1, A_2)	21,48		
		119	69	m (A_1, A_2)	11,02		
		120	70	m (A_1, A_2)	27,04	$-7,3 \pm 1$	[119,912 ± 0,012]
		121	71	m (A_2)	2,96		
		122	72	m (A_1, A_2)	5,03		
		124	74	m (A_1, A_2)	6,19		
Sb	51	121	70	m (A_1, A_2), b, HFS	56		
		123	72	m (A_1, A_2), b, HFS	44		
Te	52	122	70	m (B)	2,9		
		123	71	m (B)	1,6		
		124	72	m (B)	4,5		
		125	73	m (A_2, B)	6		
		126	74	m (A_1, A_2, B)	19,0	-5 ± 2	[125,937 ± 0,025]
		(127)	(75)	m (B)	?		
		128	76	m (A_1, A_2, B)	32,8	-5 ± 2	[127,936 ± 0,026]
		130	78	m (A_1, A_2, B)	33,1		
I	53	127	74	m (A_1, A_2)	100	$-5,3 \pm 1$	[126,933 ± 0,013]
X	54	124	70	m (A_1, A_2)	0,08		
		126	72	m (A_1, A_2)	0,08		
		128	74	m (A_1, A_2)	2,30		
		129	75	m (A_1, A_2), (HFS)	27,13		
		130	76	m (A_1, A_2)	4,18		
		131	77	m (A_1, A_2), (HFS)	20,67		
		132	78	m (A_1, A_2)	26,45		
		134	80	m (A_1, A_2)	10,31	$-5,3 \pm 1$	[133,929 ± 0,013]
		136	82	m (A_1, A_2)	8,79		
Cs	55	133	78	m (A_1, A_2, B)	100	-5 ± 2	[132,934 ± 0,027]

Isotopen-Tabelle (Fortsetzung).

Symbol	Ordnungszahl Z	Massenzahl m	$m-Z$	Nachweis-Methoden	Relative Häufigkeit in Proz.	Packungsanteil $\pi \cdot 10^4$	Isotopengewicht $M = m(1+\pi)$
Ba	56	135	79	m (A_2)	5,9		
		136	80	m (A_2) b	8,9		
		137	81	m (A_2)	11,1		
		138	82	m (A_1, A_2), b	74,1	$-6,1 \pm 2$	[137,916 ± 0,028]
La	57	139	82	m (A_1)	100		
Ce	58	140	82	m (A_1)	*90*		
		142	84	m (A_1)	*10*		
Pr	59	141	82	m (A_1)	100		
Nd	60	142	82	m (A_1, A_2)	*34*		
		143	83	m (A_2)	? schwach		
		144	84	m (A_1, A_2)	*33*		
		145	85	m (A_2)	? < 143		
		146	86	m (A_1, A_2)	*33*		
Sm	62	144	82	m (A_2)	schwach		
		147	85	m (A_2)	schwach		
		148	86	m (A_2)	schwach		
		149	87	m (A_2)	schwach		
		150	88	m (A_2)	schwach		
		152	90	m (A_2)	stark		
		154	92	m (A_2)	stark		
Eu	63	151	88	m (A_2)	*50*		
		153	90	m (A_2)	*50*		
Gd	64	155	91	m (A_2)			
		156	92	m (A_2)			
		157	93	m (A_2)			
		158	94	m (A_2)			
		160	96	m (A_2)			
Tb	65	159	94	m (A_2)	(100)		
Dy	66	161	95	m (A_2)			
		162	96	m (A_2)			
		163	97	m (A_2)			
		164	98	m (A_2)			
Ho	67	165	98	m (A_2)	(100)		
Er	68	166	98	m (A_2)	stark		
		167	99	m (A_2)	stark		
		168	100	m (A_2)	stark		
		170	102	m (A_2)	schwach		
Tu	69	169	100	m (A_2)	(100)		
Yb	70	171	101	m (A_2)			
		172	102	m (A_2)			
		173	103	m (A_2)			
		174	104	m (A_2)	stark		
		176	106	m (A_2)			
Cp	71	175	104	m (A_2)	100		
Hf	72	176	104	m (A_2)	schwach		
		177	105	m (A_2)	stark		
		178	106	m (A_2)	stärker		
		179	107	m (A_2)	stark		
		180	108	m (A_2)	stärker		
Ta	73	181	108	m (A_2)	> 98	-4 ± 3	[180,928 ± 0,054]
W	74	182	108	m (A_2), HFS	22,6		
		183	109	m (A_2), (HFS)	17,3		
		184	110	m (A_2), HFS	30,2	0 ± 5	[184,00 ± 0,09]
		186	112	m (A_2), HFS	29,9		
Re	75	185	110	m (A_2)	38,2		
		187	112	m (A_2)	61,8	-1 ± 2	[186,981 ± 0,037]

Isotopen-Tabelle (Fortsetzung)

Symbol	Ordnungszahl Z	Massenzahl m	$m-Z$	Nachweis-Methoden	Relative Häufigkeit in Proz.	Packungsanteil $\pi \cdot 10^4$	Isotopengewicht $M = m(1+\pi)$
Os	76	186	110	m (A_2)	1,0		
		187	111	m (A_2)	0,6		
		188	112	m (A_2)	13,4		
		189	113	m (A_2)	17,4		
		190	114	m (A_2)	25,1	-1 ± 2	$[189{,}981 \pm 0{,}038]$
		192	116	m (A_2)	42,5	-1 ± 2	$[191{,}981 \pm 0{,}038]$
Hg	80	196	116	m (A_2)	0,10		
		197	117	m (A_2)	0,01		
		198	118	m (A_1, A_2, B), b, HFS	9,89		
		199	119	m (A_1, A_2, B), HFS	16,45		
		200	120	m (A_1, A_2, B), b, HFS	23,77	$+0{,}8 \pm 1$	$[200{,}016 \pm 0{,}020]$
		201	121	m (A_2, B), HFS	13,67		
		202	122	m (A_1, A_2, B), b, HFS	29,27		
		203	123	m (A_2)	0,006		
		204	124	m (A_1, A_2, B), b, HFS	6,85		
Tl	81	203	122	HFS, m (A_2)	29,4	$+1{,}8 \pm 2$	$[203{,}037 + 0{,}041]$
		205	124	HFS, m (A_2)	70,6	$+1{,}8 \pm 2$	$[205{,}037 + 0{,}041]$
Pb	82	203	121	m (A_2)	0,04		
		204	122	HFS, m (A_2)	1,50		
		205	123	m (A_2)	0,03		
		206	124	m (A_2), b, HFS	27,75		
		207	125	m (A_2), b, HFS	20,20		
		208	126	m (A_2), b, HFS	49,55		
		209	127	m (A_2)	0,85		
		210	126	m (A_2), HFS	0,08		
Bi	83	209	126	m (A_1)	100		
Th	90	232	142	m (A_2)	>97		
U	92	238	146	m (A_2)	>97		

b) Nicht existierende oder fragliche Isotopen.

Die Existenz mancher Isotopen, nach denen aus bestimmten Gründen besonders gesucht wurde, konnte mit beträchtlicher Schärfe ausgeschlossen werden. So ist die r.H. von ^3He oder ^5He: $^4He < 1:4 \cdot 10^4$ (59b, 61, 63, 64); von ^{23}Ne: $^{20}Ne < 1:10^4$ (57, 75) [nachdem von Kallmann und Lasareff (56) ^{23}Ne mit einer Intensität $1:2 \cdot 10^3$ im Verhältnis zu ^{20}Ne gemeldet worden war]; von ^{21}Na oder ^{25}Na: $^{23}Na < 1:3 \cdot 10^3$ und ^{22}Na: $^{23}Na < 1:8 \cdot 10^2$ (53); von ^{39}Cl: $^{35}Cl < 1:1{,}6 \cdot 10^3$ (129), von ^{39}Cl: $Cl < 1:4{,}2 \cdot 10^3$ (148) [dagegen soll nach Kallmann und Lasareff (56) ^{39}Cl doch mit einer r.H. ^{39}Cl: $^{35}Cl = 1:6 \cdot 10^3$ existieren]; von ^{40}Cl: $^{37}Cl < 1:10^4$ (56); von ^{43}K: $^{39}K < 1:1{,}5 \cdot 10^3$, von ^{42}K: $^{39}K < 1:6 \cdot 10^2$, von ^{40}K: $^{39}K < 1:3 \cdot 10^2$ (53); ferner ist die r.H. von ^{132}Cs, ^{131}Cs, ^{130}Cs und ^{129}Cs kleiner als $^1/_{10}$ der r.H., die notwendig wäre, um das internationale Atomgewicht von *Cs* zu ergeben (52). Die Neubestimmung des chem. Atomgewichtes von *Cs* durch G. P. Baxter und J. S. Thomas (223a) liefert jedoch den Wert 132,91, der mit der Tatsache, daß *Cs* einfach ist, in Einklang steht. Die r.H. von Ekacäsium: *Cs* in Pulluzit ist kleiner als $1:3{,}5 \cdot 10^7$, in Lepidolith kleiner als $1:7{,}3 \cdot 10^6$ (51), jedoch soll nach einer vorläufigen Mitteilung von Barnes und Gibbs (58) ein Ion von der Masse 220 in einer besonderen Probe mit einer Intensität $= 1:10^4$ im Vergleich zu *Cs* aufgefunden worden sein. Bei *Sc*, *Nb*, *In*, *Tb*, *Ta* und *U*, bei denen nach dem Atomgewicht mindestens ein zweites Isotop zu erwarten wäre, ist nach Aston die r.H. dieser Isotopen in der Regel kleiner als 2—3 Proz. *In* ergibt sich auch aus der HFS-Untersuchung (204a) als einfach.

Isotopen, deren Existenz von den Entdeckern noch nicht als gesichert oder als vorläufig angegeben wurde, wie ^{98}Ru, ^{108}Cd, ^{118}Cd oder ^{128}Te, oder die von anderen Beobachtern angezweifelt wurden, wie ^8Be, sind in der Tabelle in runden Klammern angegeben. Im Zusammenhang damit wären die früher von Aston (35, 36) als echte Isotopen angegebenen und von Bainbridge (68, 75) als Hydride entlarvten Massenzahlen 65 und 69 von *Zn* und 71, 75 und 77 von *Ge* zu erwähnen. Bei *Pb* war es Aston (38) möglich, zu messen, zu welchem Betrag die Isotopen Hydride bilden. Eine Probe von reinem

Thorblei gab die Linien 206, 207, 208 und 209 mit den relativen Intensitäten 4,9, 1,5, 100 und 2,3. Da ^{209}Pb in gewöhnlichem Blei nur zu einem geringen Prozentsatz vorhanden ist, kann die Linie bei 209 wohl nicht durch Verunreinigung durch gewöhnliches Blei entstanden sein. Da ferner anzunehmen ist, daß reines Thorblei kaum die Massenzahl 209 enthält, ergibt sich, daß die Bleiisotopen Monohydride im Betrage von 2,3 Proz. bilden. Bei der Berechnung der r.H. der Isotopen von gewöhnlichem Blei wurde dies natürlich berücksichtigt. Doch bleibt noch ein Rest von 0,85 Proz., der von Aston einem echten *Pb*-Isotop zugeschrieben wird. Nach Schüler und Jones (201) müßte sich jedoch bei dieser Intensität das Isotop bei der HFS-Untersuchung bemerkbar machen, was nicht der Fall ist. Ferner machen diese Autoren auf die Tatsache aufmerksam, daß ^{203}Pb und ^{205}Pb mit den beiden *Tl*-Isotopen isobar sind und bemerken, daß die Möglichkeit, daß diese von Aston mit weniger als $^1/_2{}^0/_{00}$ angegebenen Linien dem *Tl* angehören, nicht von der Hand zu weisen ist, da *Tl* auch in reinem Blei spektroskopisch stets nachzuweisen ist. Demnach würden die Isotopen 203, 205 und 209 von *Pb* noch einer Bestätigung bedürfen. Ähnliches gilt wohl auch für die noch schwächeren *Hg*-Linien 197 und 203, von denen die erste wahrscheinlich mit dem Hauptisotop des noch nicht untersuchten *Au* isobar sein dürfte.

In jüngster Zeit haben J. Kendall, W. W. Smith und T. Tait (224) ein etwas höheres Atomgewicht von *Ca* aus sehr alten Feldspatsorten, die etwa 9 Proz. K_2O und unter 0,3 Proz. *CaO* enthielten, durch die Anwesenheit eines neuen Isotopes ^{41}Ca (gebildet aus ^{41}K durch β-Strahlung) erklärt. Nach Aston (41a) ist jedoch in *K*-freiem Material kein ^{41}Ca vorhanden, obwohl noch $0{,}1\,^0/_0$ hätte nachgewiesen werden müssen.

c) Relative Häufigkeiten.

Die sechste Kolonne der Tabelle enthält die r.H. der Isotopen in den natürlich vorkommenden Elementen. Die Zahlen sind, trotzdem sie vielfach bis auf 2 Dezimalen angegeben sind, meist nicht sehr genau. Zahlen in *Kursivschrift* sind nicht gemessen, sondern von Aston aus den Schwärzungen geschätzt oder aus dem Atomgewicht berechnet. Die Angabe 100 ohne Klammern bedeutet, daß auch nach dem chemischen Atomgewicht keine anderen Isotopen zu erwarten sind. Besonders bei den leichten Elementen, bei denen der prozentuelle Massenunterschied verhältnismäßig groß ist, wurden je nach Methode und Beobachter recht verschiedene Werte gemessen, und es ist keineswegs sicher, daß diese Differenzen immer durch Meßfehler zu erklären sind; vielmehr besteht die Möglichkeit, daß die r.H. der Isotopen bei verschiedenen Proben tatsächlich schwankt, was durch künstliche oder natürliche teilweise Isotopentrennung verursacht worden sein kann. So wurden bei den *H*-Isotopen Werte zwischen $1:4\cdot10^3$ und $1:8\cdot10^5$ (174, 61, 130, 176) für die r.H. von $^2H:{}^1H$ angegeben, bis es Bleakney und Gould (62) gelang, nachzuweisen, daß bei käuflichem elektrolytischen Wasserstoff schon die von Washburn und Urey (225) entdeckte und von Lewis und Macdonald (226) ausgebildete Isotopentrennung sich durch Verarmung von ^2H bemerkbar macht. Der in der Tabelle angegebene Wert ist der von Bleakney und Gould (62) ($1:5000\pm10$ Proz.), der sowohl mit dem von Birge und Menzel (227) aus dem Astonschen Isotopengewicht von ^1H und dem internationalen Atomgewicht von *H* berechneten ($1:4500$) und dem von Lewis und Macdonald (226) aus der Anreicherung von ^2H bei ihrem Verfahren geschätzten Werte ($1:6500$) recht gut übereinstimmt. Für ^3H wurden zunächst $^3H:{}^1H<1:6\cdot10^6$ (178) bzw. $<1:5\cdot10^5$ (62) angegeben, bis es Lozier, Smith und Bleakney (65a) gelang, dafür den Wert $1:10^5$ zu messen. — Der bei *Li* angegebene Wert ist von Bainbridge (53) gemessen ($^6Li:{}^7Li = 1:11{,}28\pm0{,}07$) und von Aston umgerechnet ($1:12{,}187$). Andere Werte sind: 1:4,8 bis 1:37 je nach Versuchsbedingungen (46, 49), 1:14,9 (48), 1:7,2 (137), 1:2 bis 1:8 (136), $1:10{,}2\pm0{,}5$ (37), $1:10{,}5\pm5-10$ Proz. (180), $1:8{,}1\pm4$ (180a), 1:8,4 (55). — Für *B* wurde von Aston (36) der Wert $1:3{,}85$ für $^{10}B:{}^{11}B$ gemessen und für die größere Geschwindigkeit und Eindringtiefe des leichteren Isotopes auf etwa 1:4,04 korrigiert. Andere Werte sind $1:3{,}63\pm0{,}02$ (103), $1:4{,}85\pm0{,}15$ (141), 1:4,43 (181). — Bei *C* ist der Wert von Vaughan, Williams und Tate (59b) $^{13}C:{}^{12}C = 1:91{,}6\pm2{,}2$ eingetragen, der auch mit dem neuesten bandenspektroskopischen Werte, nämlich 1:106 (117) sowie dem von Woodhead und Whytlaw-Gray (228) zu 12,011 neubestimmten Atomgewicht von *C*, aber nicht mit dem internationalen Wert in Übereinstimmung steht. Der ältere bandenspektroskopische Wert 1:400 (116) beanspruchte keine Genauigkeit. — Der Wert für *N* ist der von Vaughan, Williams und Tate (59b), nämlich $^{15}N:{}^{14}N = 1:265\pm8$. Der beste bandenspektroskopische Wert ist 1:346 (120). Auch der ältere Wert $1:700\pm140$ (118) erniedrigt sich durch Benutzung des Mecke-Childsschen Wertes für $^{18}O:{}^{16}O$ auf 1:409. — Bei *O* ist der neue Wert von Smythe (83a) für $^{16}O:{}^{18}O = 503\pm10$ mit dem Werte für $^{18}O:{}^{17}O = 1:0{,}2$ aus der Angabe

von Mecke und Childs (113) $^{17}O:^{18}O:^{16}O = 0{,}2:1:630 \pm 20$ kombiniert, der durch massenspektrographische Messungen [1:600 oder größer (80) 1/4,2:1:536 (39), $1:640 \pm 8$ Proz. (56)] ziemlich bestätigt erscheint. Ältere Messungen hatten 1:1250 (108) und $1:1075 \pm 110$ (118) ergeben. — Bei *Ne* sind die neuesten Messungen von Vaughan, Williams und Tate (59b) verwendet, nämlich $^{20}Ne:^{21}Ne = 337 \pm 20$ und $^{20}Ne:^{22}Ne = 9{,}25 \pm 0{,}08$. Andere Angaben sind: $^{20}Ne:^{21}Ne:^{22}Ne = 100:0{,}28:8{,}2$ (59), gemessen an einfach geladenen Ionen und 100:0,30:9,2 (59) an doppelt geladenen Ionen, wo der Hydrideffekt wohl ausgeschlossen ist; 88:2:10 (50), 93,7:1:9,75 (56), $^{22}Ne:^{20}Ne = 10:1$ (185). — Für die *Mg*- sowie für die *K*-Isotopen sind bisher nur die Dempsterschen (46, 47) Angaben bekannt geworden, die auch in der Tabelle aufgenommen sind. — Bei den *Si*-Isotopen sind die neuen, als vorläufig angegebenen bandenspektroskopischen Werte von Mc-Kellar (104a) eingetragen. — Bei *Cl* steht der aus dem Atomgewicht berechnete Wert $^{37}Cl:^{35}Cl = 1:3{,}18$. Gemessen wurden 1:3,0 bis 1:3,1 (36), 1:3,25 (56) und 1:2,92 bis 1:3,16 (102). — Bei *A* wurden die Messungen von Vaughan, Williams und Tate (59b) für $^{36}A:^{40}A = 1:304 \pm 12$ zugleich mit der Angabe von Zeeman und de Gier (21a) für das neue *A*-Isotop $^{38}A:^{36}A = 1:5$ bis 1:10 verwendet. — Bei allen anderen Elementen stammen die Messungen der r.H. von Aston (34 bis 38), mit Ausnahme der drei leichtesten Isotopen von *Te*. In gutem Einklang stehen damit die Messungen aus HFS-Untersuchungen, wo solche vorgenommen wurden. So wurde bei *Tl* für $^{203}Tl:^{205}Tl = 1:2{,}3$ gefunden (200) (Astonscher Wert 1:2,40), und bei *Hg* (207) für die Isotopen 198, 199, 200, 201, 202 und 204 die Astonschen Werte bestätigt. Auch das von Schüler und Jones entdeckte ^{204}Pb wird mit 1 Proz. in guter Übereinstimmung mit Aston angegeben. Die r.H. der ungeraden *Cd*-Isotopen wurde aus HFS-Messungen (198) zu 23 Proz. gefunden. Der von Aston geschätzte Wert ist 22 Proz. Auch die bandenspektroskopischen Messungen (162) für *Ge* (70:72:74:76 = 81:68:100:11) stimmen mit den entsprechenden Astonschen Werten (56,23 :72,44:100:17,37) leidlich gut.

d) Packungsanteile und Isotopengewichte.

In der 7. und 8. Kolonne der Tabelle sind Packungsanteile und Isotopengewichte, soweit sie bekannt sind, eingetragen samt den von den Beobachtern angegebenen Fehlern. Da Aston zuerst stets die von ihm direkt gemessenen Packungsanteile (und manchmal nur diese) mit ihren Fehlern angibt, wurden dort, wo die Messungen von ihm stammen, die daraus berechneten Isotopengewichte mit ihren Fehlern in eckige Klammern gesetzt. Umgekehrt gab Bainbridge bisher stets die Isotopengewichte mit ihren Fehlern an; daher wurden dort, wo seine Werte in die Tabelle aufgenommen wurden, die daraus berechneten Packungsanteile mit ihren Fehlern in eckige Klammern gesetzt. Dort, wo beide Werte in eckigen Klammern stehen, wie bei ^{13}C, ^{15}N und ^{18}O, stammen die Werte aus Berechnungen von Birge aus bandenspektroskopischen Messungen, die stets nur das Verhältnis der Isotopengewichte desselben Elementes liefern und daher nur im Falle der *O*-Isotopen die Isotopengewichte direkt ohne Zuhilfenahme der massenspektrographischen Werte des anderen Isotopes ergeben. Es wurde nicht für überflüssig gehalten, die Werte samt den Fehlern in beiden Kolonnen anzuführen, obwohl sie sich ja einfach auseinander berechnen, da z. B. in der entsprechenden Tabelle im Handb. der Phys. Bd. XXIV Teil 1 S. 794, 1933 in einer Kolonne in völlig mißverständlicher und zum Teil falscher Weise beide Fehler enthält, je nachdem von welchem Beobachter das betreffende Isotopengewicht gerade gemessen wurde. Woher die Meßfehler der bandenspektroskopischen Werte in der erwähnten Tabelle sowohl wie in der des Astonschen Buches, aus dem sie übernommen wurden, stammen, ist nicht ersichtlich. Die hier angegebenen Fehler wurden aus den Angaben von Birge (112, 116) unter Zuhilfenahme der entsprechenden Astonschen Werte berechnet (s. S. 598 und 599). Der in den beiden erwähnten Tabellen irrtümlich bandenspektroskopischen Messungen zugeschriebene Wert für ^{17}O folgt aus Atomzertrümmerungsmessungen von Chadwick, Constable und Pollard (221) und wurde hier nicht aufgenommen (s. die Fußnote S. 598). Bei den aus den Bainbridgeschen Messungen berechneten Packungsanteilen der *Ne*-Isotopen hat sich in der Astonschen Tabelle infolge eines Schreibfehlers der Dezimalpunkt um eine Stelle verschoben. Auch in den Fig. 30 und 31 des Astonschen Buches sind diese (um eine Zehnerpotenz zu kleinen) Werte eingetragen.

Bei den *Cl*-Isotopen wurden die Bainbridgeschen Werte angegeben, da ihre Fehler zum Teil etwas kleiner als die von Aston angegebenen sind. Die entsprechenden Astonschen Werte für die Packungsanteile sind bei ^{35}Cl: $-4{,}8 \pm 0{,}5$ und bei ^{37}Cl: $-5{,}0 \pm 0{,}5$. Auch bei ^{1}H wurde der Bainbridgesche Wert eingetragen, da von dem Astonschen nur bekannt ist, daß er zwischen 77,8 und $78{,}3 \pm 1$ liegt (s. Fußnote auf S. 576). Bei den *Ne*-Isotopen gibt Aston selbst den Bainbridgeschen Werten den Vorzug. Bandenspektroskopisch

wurden für das Isotopengewicht von ^2H der gut mit der Tabelle übereinstimmende Wert 2,01367 ± 0,00010 (130) bzw. 2,01360 mit denselben Fehlergrenzen (131) gemessen. Bei den B-Isotopen erfolgte die erste bandenspektroskopische Überprüfung und Bestätigung der Astonschen Werte, indem für das Massenverhältnis von $^{11}B : {}^{10}B$ der Wert 1,09961 ± 0,00006 (mit Astons Wert für ^{10}B) gefunden wurde, der mit dem Verhältnis der Astonschen Werte praktisch identisch ist. Recht schlecht stimmt der bandenspektroskopische Präzisionswert für $^7Li : {}^6Li = 1{,}1690 \pm 0{,}0003$ (138) sowohl mit dem aus den Bainbridgeschen Messungen folgenden Werte : 1,16628 ± 0,00016 als auch mit dem damit übereinstimmenden aus den alten DaCostaschen Messungen folgenden Werte: 1,1663 ± 0,007. Ferner wurde aus bandenspektroskopischen Messungen (159) berechnet (161), daß die Abweichung von der Ganzzahligkeit (Massendefekt) für die beiden Cu-Isotopen bis auf $1 : 10^4$ denselben Wert haben müsse.

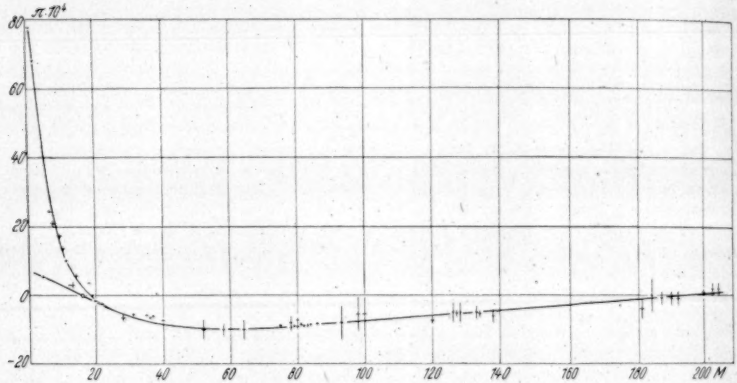


Fig. 30.

In Fig. 30 sind die in der Tabelle aufgenommenen Packungsanteile samt ihren Fehlern zu der bekannten Astonschen Kurve zusammengefaßt. Diese wird gewöhnlich in zwei Äste geteilt, von denen der untere die durch 4 teilbaren Isotopengewichte : ^4He, ^{12}C und ^{16}O enthält. Der bandenspektroskopische Wert für ^{13}C fällt jedoch ebenfalls nicht weit vom unteren Ast.

3. Versuche einer Systematik der Isotopen.

Solche Versuche wurden von verschiedenen Seiten unternommen, so von G. Beck (229), W. D. Harkins (230) (s. dort auch frühere Literatur), H. A. Barton (231), H. L. Johnston (232), H. C. Urey (233), J. H. Bartlett (234) u. a. In der Regel werden die Anzahlen der mutmaßlichen Kernbausteine (m und $m-Z$, bzw. Z und $m-Z$) oder die „Isotopenzahl" $m-2Z$ und die Ordnungszahlen Z als Ordinate und Abszisse aufgetragen und aus den dabei ersichtlichen Regelmäßigkeiten auf das Vorhandensein noch unentdeckter Isotopen geschlossen. Von einigen Autoren werden noch die Isotopen mit den Gewichten $4n$, $4n+1$, $4n+2$ und $4n+3$ getrennt betrachtet. Wenn diese Spekulationen auch zum Teil bereits durch neuentdeckte Isotopen oder durch Ausscheidung solcher, die als Hydride erkannt wurden, überholt sind, so haben sie doch als Arbeitshypothese Urey und seinen Mitarbeitern bei der Auffindung des schweren H-Isotopes wichtige Dienste geleistet. Die allgemeinen Regeln, die sich bisher in bezug auf das Vorhandensein von Isotopen aufstellen lassen, sind in übersichtlicher Weise in Astons neuem Buche angegeben.

Auffallend sind zunächst die Isotopen der Elemente ungerader Ordnungszahl Z. Diese haben, wenn wir dem ^1H eine Sonderstellung einräumen, ausnahmslos nur 1 oder 2 Isotopen. Für $Z = 1$ bis 7 (H bis N) sind von 1 bis 8 sämtliche $m-Z$ Zahlen einmal besetzt ($m-Z = 0$ kommt dem ^1H zu). Für $Z \geqq 9$ sind die Massenzahlen m stets ungerade (und für nicht einfache Elemente um 2 Einheiten voneinander entfernt), daher $m-Z$ gerade; und zwar sind mit wenigen Ausnahmen sämtliche geraden $m-Z$-Zahlen nur einmal oder gar nicht besetzt. Die erste Doppelbesetzung hat $m-Z = 20$ (^{37}Cl und ^{39}K), die zweite $m-Z = 50$ (^{87}Rb und ^{89}Y), die dritte $m-Z = 82$ (^{57}La und ^{59}Pr).

Für die Besetzung der Elemente gerader Ordnungszahl Z wollen wir versuchsweise folgende Auswahlregel aufstellen: Es gibt keine Isobaren zu den Isotopen ungerader Ordnungszahl. Isobare zwischen Elementen gerader Ordnungszahl sind jedoch durchaus möglich und kommen häufig vor, jedoch nicht bei ungeraden Massenzahlen. Es gilt dann: Innerhalb gewisser Besetzungsgrenzen sind alle Massenzahlen, die nach der obigen Auswahlregel möglich sind, auch tatsächlich vorhanden. Als Besetzungsgrenzen scheinen dreierlei in Betracht zu kommen. Bezeichnet Z ein beliebiges Element gerader Ordnungszahl und $\bar{m}$ die Massenzahl des (schwereren) Isotopes von $Z-1$, sowie $\dot{m}$ die Massenzahl des (leichteren) Isotopes von $Z+1$, so gilt bis $Z=16$ nur die 1. Besetzungsgrenze: $\bar{m}+1$ bis $\dot{m}-1$. Diese wird zum ersten Male von A überschritten; es gilt daher für $Z>16$ als 2. Besetzungsgrenze: $\bar{m}-1$ bis $\dot{m}+1$. Diese wird von Se bis inklusive Sm mehrmals überschritten; daher wollen wir für $32<Z\leqslant 62$ als 3. Besetzungsgrenze angeben: $\bar{m}-3$ bis $\dot{m}+3$, wobei nach der Auswahlregel die Plätze $\bar{m}-2$ und $\dot{m}+2$ auf jeden Fall verboten sind. Für $Z>64$ ist wiederum die 2. Besetzungsgrenze nirgends überschritten. Die bisher unbesetzten Plätze wird man noch unentdeckten Isotopen zuweisen. Es sind dies bis zu $Z=76$ hinauf (^{77}Ir und ^{79}Au sind noch nicht untersucht) nach der 1. Besetzungsgrenze: ^{5}He, ^{57}Fe, ^{58}Fe, ^{61}Ni, ^{62}Ni, ^{104}Pd, ^{105}Pd, ^{106}Pd, ^{134}Ba, ^{146}Sm, ^{154}Gd, ^{160}Dy, ^{170}Yb. Von $Z>16$ kommen nach der 2. Besetzungsgrenze noch hinzu: (^{36}S), ^{46}Ca, ^{44}Ti, ^{52}Ti, ^{56}Cr, ^{60}Fe, ^{64}Ni, ^{84}Sr, ^{90}Sr, ^{88}Zr, ^{102}Pd, ^{132}Ba, ^{140}Ba, ^{138}Ce, ^{140}Nd, ^{152}Gd, ^{158}Dy, ^{166}Dy, ^{164}Er, ^{168}Yb, ^{174}Hf, ^{182}Hf. Zwischen $Z=32$ und 62 wären nach der 3. Besetzungsgrenze noch anzufügen: (^{68}Ge), (^{78}Ge), ^{72}Se, ^{88}Kr, ^{82}Sr, ^{92}Sr, ^{86}Zr, ^{90}Mo, ^{106}Ru, ^{100}Pd, ^{110}Pd, ^{106}Cd, ^{120}Te, ^{130}Ba, (^{142}Ba), ^{136}Ce, ^{144}Ce, (^{138}Nd). Diese zur Vervollständigung des Systems fehlenden Isotopen stellen nur etwa ein Fünftel der bereits entdeckten Isotopen dar.

Die Elemente gerader Ordnungszahl besitzen demnach für $Z\leqslant 6$ je 2 um eine Masseneinheit verschiedene Isotopen; für $Z\geqslant 8$ hingegen mehr als 2 Isotopen. Bis $Z\leqslant 16$, für die die unteren Besetzungsgrenzen gelten, sind es je 3 um eine Einheit verschiedene Isotopen, da die dazwischenliegenden ungeraden Elemente einfach sind und jede vierte ungerade Massenzahl besetzen. Da bei ^{37}Cl und ^{39}K eine Doppelbesetzung einer geraden $m-Z$-Zahl stattfindet, sind für das dazwischenliegende A nur Isotopen ungerader Massenzahl möglich. Dasselbe gilt für das zwischen La und Pr liegende Ce. Da vom Cl, angefangen bei den ungeraden Elementen, mehr als ein Isotop möglich ist und gleichzeitig für $Z>$ (16 oder) 20 die Besetzungsgrenzen für die geraden Elemente sich erweitern, sind hier mehr als 3 Isotopen möglich. Stets ist mit Ausnahme von A und Ce eine Gruppe von 3 oder 5 Isotopen ausgeprägt, deren Massenzahlen sich nur um eine Einheit unterscheiden. Die Fünfergruppen treten dort auf, wo bei den benachbarten ungeraden Elementen gerade $m-Z$-Zahlen unbesetzt geblieben sind. Diese Gruppen beginnen und enden stets mit gerader Massenzahl; außerdem sind vielfach eine oder zwei gerade Massenzahlen unter- und oberhalb dieser Gruppen besetzt.

Die oben angegebene Auswahlregel hat sich dem Referenten zunächst aufgedrängt, nachdem durch Bainbridge (68, 75) die für echte Isotopen gehaltenen ^{65}Zn, ^{69}Zn, ^{71}Ge, ^{75}Ge und ^{77}Ge, die mit den Isotopen ungerader Ordnungszahl ^{65}Cu, ^{69}Ga, ^{71}Ga, ^{75}As und $^{75}As+2$ isobar waren, als Hydride entlarvt wurden. Da die in diesem Jahre durch Aston (41, 41a), Zeeman und de Gier (21a) und Lozier, Smith und Bleakney (65) entdeckten Isotopen des H, A, Ca, Ti, Rh, Hf und der seltenen Erden (insgesamt 49 Isotopen) sich ausnahmslos der obigen Auswahlregel fügen, ist Referent ermutigt worden, diese Regel hier aufzunehmen, obwohl noch einige Ausnahmen hierzu bestehen.

Die erste Ausnahme ist ^{87}Rb, das mit ^{87}Sr isobar ist. Sollte sich das schwerere Isotop als für die β-Strahlaktivität des Rb verantwortlich zeigen, so wäre es hier überhaupt zu streichen, da die Regel nur für die stabilen Isotopen gilt. Die nächsten Ausnahmen sind die beiden Sn-Isotopen 115 und 121, die mit ^{115}In und ^{121}Sb isobar sind. Da bei den homologen Elementen Ge und Pb von Bainbridge (75) und Aston (38) Hydridbildung nachgewiesen werden konnte, ist ein Hydridverdacht bei den beiden Sn-Isotopen nicht ganz von der Hand zu weisen. Ein Blick auf die r.H. der Sn-Isotopen zeigt, daß, nach dem Astonschen Befund bei Pb zu schließen, ^{121}Sn durchaus ein Hydrid des häufigsten Sn-Isotopes 120 sein könnte. Das Verhältnis der r.H. von ^{115}Sn : ^{114}Sn ist zwar bedeutend größer, doch stellen beide relativ seltene Isotopen dar, bei denen Messungen der r.H. mit großen Fehlern behaftet sind. Gleichzeitig zeigt sich, daß diese beiden Sn-Isotopen die einzigen sind, die hydridverdächtig sind. Die nächsten Ausnahmen bilden das seltenste Te-Isotop 123, das mit ^{123}Sb, das noch fragliche Te-Isotop 127, das mit ^{127}I, sowie das seltenste Os-Isotop 187, das mit ^{187}Re isobar ist. Sollten sich diese als echte Isotopen erweisen, so wäre die oben gegebene Auswahlregel dahin einzuschränken, daß Isobare

zwischen Isotopen ungerader Ordnungszahl möglichst vermieden werden.

Die Voraussage für die Isotopen gerader Ordnungszahl durch die Auswahlregel stützt sich auf die Richtigkeit der Isotopen ungerader Ordnungszahl. Für die Existenz der letzteren eine allgemeine Regel aufzustellen, ist noch nicht gelungen. Versuchen wir nun, mit Hilfe unserer Regel die Besetzung der Elemente bis zu $Z = 83$ (außer *Th* und *U* dem letzten massenspektrographisch untersuchten Element) fortzusetzen, so finden wir zunächst, daß für *Au* ein Isotop 199, wie es von Aston nach dem Atomgewicht vermutet wird, nicht möglich ist. Dieses wäre mit dem sicher gestellten ^{199}Hg isobar. Demnach bleibt für *Au* nur 197. Die daraus entstehende Diskrepanz mit dem Atomgewicht ist nicht größer als die kürzlich aufgeklärte bei dem ebenfalls einfachen *Cs* (siehe S. 581 f.). Nehmen wir *Ir*, ohne uns darauf festlegen zu wollen, ebenfalls einfach mit der Massenzahl 193 an, so bleiben für das dazwischen liegende *Pt* die Massenzahlen 194, 195, 196 und 192, 198 je nach den Besetzungsgrenzen. Für *Os* kommen noch die Isotopen 191 und 194 hinzu. Als Isotopen zu streichen wären: ^{197}Hg, ^{203}Hg, ^{203}Pb, ^{205}Pb und ^{209}Pb. Experimentelle Gründe, die dafür sprechen, daß diese Isotopen noch nicht als sichergestellt zu betrachten sind, wurden bereits auf S. 614 gegeben.

Damit sind sämtliche nach der Auswahl- und Besetzungsregel möglichen Plätze bis zu $Z = 83$ besetzt. Interessant ist, daß für die beiden einzigen Elemente unterhalb dieser Ordnungszahl, für die ein Atomgewicht bisher nicht bekannt wurde, nämlich $Z = 43$ (*Ma*) und $Z = 61$ (für das bereits verschiedene Namen vorgeschlagen wurden, das aber noch immer als unentdeckt gilt) kein Platz übrigbleibt. Die einzigen möglichen Massenzahlen für $Z = 43$ wären: 95, 97 99 oder 101. Diese sind durch die relativ häufigen Isotopen der beiden Nachbarelemente, nämlich ^{95}Mo, ^{97}Mo, ^{99}Ru, ^{101}Ru, bereits vergeben. Ähnliches gilt für die für $Z = 61$ möglichen Massenzahlen: 143, 145, 147 oder 149, die durch ^{143}Nd, ^{145}Nd, ^{147}Sm, ^{149}Sm bereits besetzt sind. Vielleicht kann dies eine Erklärung für die große Seltenheit dieser beiden Elemente geben.

Erwähnt sei noch, daß kürzlich von J. H Bartlett jr. (234a) auf Grund ganz anderer Voraussetzungen Isotopenvorhersagen gemacht wurden, die sich zum Teil mit den hier gemachten decken, zum Teil jedoch der Auswahlregel widersprechen. Einige der hier vorausgesagten Isotopen fehlen wiederum bei Bartlett.

Zum Schlusse möchte ich allen Herren, die mir die Arbeit an diesem Berichte durch Überlassung von Sonderabdrücken erleichterten, herzlichst danken. Herrn Prof. St. Meyer danke ich für manchen wertvollen Literaturnachweis. Besonderer Dank gebührt auch meinen jungen Mitarbeitern, Herrn Dr. R. Herzog und Herrn cand. phil. F. Schendl für die sorgfältige Durchsicht des Manuskriptes sowie für die Anfertigung der Zeichnungen.

Literaturverzeichnis.

Zu I.

1) B. B. Boltwood, Amer. Journ. Sci. **22**, 537, 1906; **24**, 370, 1907.
2) B. Keetman, Jahrb. Radioakt. **6**, 269, 1909.
3) C. Auer v. Welsbach, Wien. Ber. IIa **119**, 1011, 1910.
4) W. Marckwald, Ber. d. chem. Ges. **40**, 3420, 1910.
5) F. Soddy, Trans. Chem. Soc. **99**, 72, 1911.
6) F. Soddy, Chem. Soc. Ann. Rep. S. 285, 1910.
7) A. G. Russell u. R. Rossi, Proc. Roy. Soc. (A) **77**, 478, 1912.
8) K. Fajans, Physik. Zeitschr. **14**, 131, 1913.
9) E. Rutherford u. E. N. da C. Andrade, Phil. Mag. **27**, 854, 1914.

Zu II. 1. a).

10) J. J. Thomson, Rays of positive electricity. London, 1913.
11) F. W. Aston, Proc. Camb. Phil. Soc. **19**, 317, 1920.
12) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. (A) **89**, 440, 1914.
13) G. P. Thomson, Phil. Mag. **42**, 857, 1921.

Zu II. 1. b).

14) R. Conrad, Physik. Zeitschr. **31**, 888, 1930.
15) O. Eisenhut u. R. Conrad, Zeitschr. f. Elektrochem. **36**, 654, 1930.
16) R. Conrad, Zeitschr. f. Phys. **75**, 504, 1932.
17) E. Rüchardt, Naturw. **18**, 534, 1930; Handb. d. Phys. **22**, 2 S. 96.
18) G. Hertz, Zeitschr. f. Phys. **79**, 108, 1932; s. a. Naturw. **20**, 493, 1932.
19) H. Harmsen, Zeitschr. f. Phys. **82**, 589, 1933.
20) H. Lukanow u. W. Schütze, Zeitschr. f. Phys. **82**, 610, 1933.
21) P. Zeeman u. J. de Gier, Proc. Amst. **36**, 609, 716, 1933; **37**, 2, 1934.
21a) — Proc. Amst. **37**, 127, 1934.

Zu II. 2. b).

22) F. W. Aston u. R. H. Fowler, Phil. Mag. **43**, 514, 1922.
23) F. W. Aston, Phil. Mag. **39**, 449, 1920.
24) — Phil. Mag. **39**, 611, 1920.
25) — Phil. Mag. **40**, 628, 1920.
26) — Phil. Mag. **42**, 140, 1921.
27) — Phil. Mag. **42**, 436, 1921.
28) — Phil. Mag. **45**, 934, 1923.
29) — Phil. Mag. **47**, 385, 1924.
30) — Phil. Mag. **49**, 1191, 1925.
31) — Proc. Roy. Soc. (A) **103**, 462, 1923.
32) — Proc. Camb. Phil. Soc. **22**, 548, 1925.

Zu II. 2. c).

33) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 487, 1927; s. a. Nature **116**, 208, 1925; **117**, 893, 1926; **119**, 489, 1927 u. **120**, 956, 1927.
34) — Proc. Roy. Soc. (A) **126**, 511, 1930.

35) — Proc. Roy. Soc. (A) **130**, 302, 1931; s. a. Nature **122**, 345, 1928; **126**, 200 u. 348, 1930.
36) — Proc. Roy. Soc. (A) **132**, 487, 1931; s. a. Nature **122**, 167, 1928; **126**, 913, 1930; **127**, 233 u. 591, 1931.
37) — Proc. Roy. Soc. (A) **134**, 571, 1932; s. a. Nature **127**, 813, 1931; **128**, 149, 221 u. 725, 1931.
38) — Proc. Roy. Soc. (A) **140**, 535, 1933; s. a. Nature **120**, 224, 1927; **123**, 313, 1929 u. **129**, 649, 1932.
39) — Nature **130**, 21, 1932; s. a. Nature **123**, 488, 1929 u. **126**, 913, 1930.
40) — Nature **130**, 130, 1932.
41) — Nature **132**, 930, 1933 u. **133**, 327, 1934.
41a) — Nature **133**, 613 u. 869, 1934.

Zu II. 2. d).

42) J. L. da Costa, Ann. de Phys. **4**, 425, 1925.
43) K. J. Jakowlew, Zeitschr. f. Phys. **64**, 378, 1930.
44) G. Stetter, Zeitschr. f. Phys. **34**, 158, 1925 u. **42**, 741, 1927.

Zu II. 3. a).

45) A. J. Dempster, Phys. Rev. **11**, 316, 1918.
46) — Phys. Rev. **18**, 415, 1921; s. a. Phys. Rev. **17**, 427, 1921) u. Proc. Nat. Acad. Amst. **7**, 45, 1921.
47) — Phys. Rev. **20**, 631, 1922; s. a. Science **54**, 516, 1921; Phys. Rev. **19**, 271, 431, 1922 u. **21**, 209, 1923.

Zu II. 3. b).

48) M. Morand, Ann. de Phys. **7**, 164, 1927; s. a. C. R. T. **182**, 460, 1926.
49) J. L. Hundley, Phys. Rev. **30**, 864, 1927.
50) T. R. Hogness u. H. M. Kvalnes, Nature **122**, 441, 1928.
51) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **34**, 752, 1929.
52) — Phys. Rev. **36**, 1668, 1930.
53) — Journ. Frankl. Inst. **212**, 317, 1931.
54) — Journ. Frankl. Inst. **212**, 489, 1931; s. a. Phys. Rev. **37**, 1717, 1931.
55) G. P. Harnwell u. W. Bleakney, Phys. Rev. **45**, 117, 1934.
56) H. Kallmann u. W. Lasareff, Zeitschr. f. Phys. **80**, 237, 1933.
57) W. Bleakney, Phys. Rev. **43**, 1056, 1933.
58) Le Roy, L. Barnes u. R. C. Gibbs, Phys. Rev. **40**, 318, 1932.
59) H. Murawkin, Ann. d. Phys. **8**, 203, 353, 974, 1931.
59a) J. T. Tate, P. T. Smith u. A. L. Vaughan, Phys. Rev. **43**, 1054, 1933.
59b) A. L. Vaughan, J. H. Williams u. J. T. Tate, Bull. Am. Phys. Soc. **9**, Nr. 3, Abs. 23, 1934.

Zu II. 3. c).

60) W. Bleakney, Phys. Rev. **40**, 496, 1932; s. a. **40**, 130, 1932.
61) — Phys. Rev. **41**, 32, 1932; s. a. **39**, 536, 1932.
62) — u. A. J. Gould, Phys. Rev. **44**, 265, 1933 u. **45**, 281, 1934.
63) H. Kallmann u. W. Lasareff, Naturw. 20, 206, 472, 1932.
64) J. T. Tate u. P. T. Smith, Phys. Rev. **43**, 672, 1933.
65) P. T. Smith, W. W. Lozier u. W. Bleakney, Phys. Rev. **45**, 761, 1934.
65a) W. W. Lozier, P. T. Smith u. W. Bleakney, Phys. Rev. **45**, 655, 1934.
65b) J. P. Harnwell, H. D. Smyth, S. N. van Voorhis u. J. B. H. Kuper, Phys. Rev. **45**, 655 u. 769, 1934.
66) W. R. Smythe, L. H. Rumbaugh u. S. S. West, Phys. Rev. **45**, 220, 1934.

Zu II. 4. a).

67) W. Bleakney, Phys. Rev. **34**, 157, 1929.
68) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **39**, 847, 1932.
69) — Phys. Rev. **39**, 1021, 1932.
70) — Phys. Rev. **40**, 130, 1932.
71) — Phys. Rev. **42**, 1, 1932; s. a. Phys. Rev. **41**, 115, 396, 1932.
72) — Phys. Rev. **43**, 103, 1933.
73) — Phys. Rev. **43**, 367, 1933.
74) — Phys. Rev. **43**, 424, 1933.
75) — Phys. Rev. **43**, 378, 1056 u. 1060, 1933.
76) — Phys. Rev. **44**, 56 u. 57, 1933.
77) — Phys. Rev. **44**, 123, 1933.
78) — Journ. Frankl. Inst. **215**, 509, 1933.

Zu II. 4. b).

79) W. R. Smythe, Phys. Rev. **28**, 1275, 1926.
80) — u. J. Mattauch, Phys. Rev. **40**, 429, 1932.
81) J. Mattauch, Phys. Zeitschr. **33**, 899, 1932.
82) A. Hughes u. V. Rojansky, Phys. Rev. **34**, 284, 1929.
83) R. Herzog u. J. Mattauch, Ann. d. Phys. **19**, 345, 1934.
83a) W. R. Smythe, Phys. Rev. **45**, 299, 1934.

Zu II. 5.

84) D. H. Sloan u. E. O. Lawrence, Phys. Rev. **38**, 2021, 1931.
85) E. O. Lawrence u. M. S. Livingston, Phys. Rev. **40**, 19, 1932 u. **45**, 608, 1934.
86) F. G. Dunnington, Phys. Rev. **43**, 404, 1933; s. a. Phys. Rev. **42**, 734, 1933.

Zu II. 6. a).

87) W. Bartky u. A. J. Dempster, Phys. Rev. **33**, 1019, 1929.
88) H. Bondy u. K. Popper, Ann. d. Phys. **17**, 28, 1933.
89) W. Henneberg, Ann. d. Phys. **19**, 335, 1934.
90) R. Herzog, Zeitschr. f. Phys. **89**, 447, 1934.
90a) W. E. Stephens, Phys. Rev. **45**, 513, 1934.
91) A. E. Shaw, Phys. Rev. **44**, 1006, 1933.

Zu II. 6. b).

92) J. Mattauch u. R. Herzog, Zeitschr. f. Phys. im Erscheinen.

Zu III. 1. a).

93) F. W. Loomis, Astrophys. Journ. **52**, 248, 1920.
94) A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. **3**, 460, 1920.
95) A. Haas, Zeitschr. f. Phys. **4**, 68, 1921.
96) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 119 u. 259, 1925.
97) G. E. Gibson, Zeitschr. f. Phys. **50**, 692, 1928.
98) R. T. Birge, Trans. Far. Soc. **25**, 718, 1929.
99) J. Patkowski u. W. E. Curtis, Trans. Farad. Soc. **25**, 725, 1929.

Zu III. 1. b) α).

100) J. L. Dunham, Phys. Rev. **36**, 1553, 1930.
101) G. Stenwinkel, Nature **126**, 649, 1930.
102) A. Elliott, Diss., Utrecht 1930; s. a. Proc. Roy. Soc. (A) **123**, 629, 1929; (A) **127**, 638, 1930 u. Nature **126**, 133, 1930.
103) — Zeitschr. f. Phys. **67**, 75, 1931; s. a. Nature **126**, 203 u. 845, 1930.

Zu III. 1. b) β).

104) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 319, 1925; s. a. Science **58**, 164, 1923; Phys. Rev. **23**, 554, 1924; Nature **113**, 423, 1924 u. **116**, 14, 1925.

104a) A. Mc-Kellar, Phys. Rev. **45**, 761, 1934.
105) G. H. Dieke u. H. D. Babcock, Proc. Nat. Acad. Am. **13**, 670, 1927.
106) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 880, 1928.
107) W. F. Giauque u. H. L. Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1436, 1929; s. a. Nature **123**, 318, 1929 u. Phys. Rev. **34**, 540, 1929.
108) H. D. Babcock, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 471, 1929; s. a. Nature **123**, 761, 1929.
109) W. F. Giauque u. H. L. Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 3528, 1929; s. a. Nature **123**, 831, 1929.
110) R. T. Birge, Nature **124**, 13, 1929.
111) R. Mecke u. K. Wurm, Zeitschr. f. Phys. **61**, 37, 1930.
112) H. D. Babcock, W. P. Hoge, R. T. Birge, Phys. Rev. **37**, 227 u. 233, 1931; Abstracts 6, 7 u. 29.
113) R. Mecke u. W. H. J. Childs, Zeitschr. f. Phys. **68**, 362, 1931.
114) A. S. King u. R. T. Birge, Phys. Rev. **34**, 376, 1929 oder Nature **124**, 127, 1929.
115) R. T. Birge, Phys. Rev. **34**, 379, 1929 oder Nature **124**, 182, 1929.
116) A. S. King u. R. T. Birge, Astrophys. Journ. **72**, 19, 1930.
117) F. A. Jenkins u. L. S. Ornstein, Proc. Amst. **35**, 1212, 1933.
118) S. M. Naudé, Phys. Rev. **36**, 333, 1930; s. a. Phys. Rev. **34**, 1498, 1929 u. **35**, 130, 1930.
119) G. Herzberg, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **9**, 43, 1930.
120) G. M. Murphy u. H. C. Urey, Phys. Rev. **41**, 141, 1932.
121) R. T. Birge, Phys. Rev. **37**, 841, 1931.
122) W. W. Watson u. A. E. Parker, Phys. Rev. **37**, 167, 1931; s. a. W. W. Watson, Phys. Rev. **36**, 1019, 1930.
123) E. Olsson, Zeitschr. f. Phys. **73**, 732, 1932.
124) E. Svensson, Nature **131**, 28, 1933.

Zu III. 1. b) γ).

125) E. S. Imes, Astrophys. Journ. **50**, 251, 1919.
126) Ch. F. Meyer u. A. A. Levin, Phys. Rev. **34**, 44, 1929.
127) H. Becker, Zeitschr. f. Phys. **59**, 583 u. 601, 1930.
128) G. Hettner u. J. Böhme, Zeitschr. f. Phys. **72**, 95, 1931.
129) J. D. Hardy u. G. B. B. M. Sutherland, Phys. Rev. **41**, 471, 1932.
130) — E. F. Barker u. D. M. Dennison, Phys. Rev. **42**, 279, 1932.
131) A. Bramley, Phys. Rev. **44**, 309, 1933.
132) M. F. Ashley, Phys. Rev. **43**, 770, 1933.
133) H. L. Johnston, Phys. Rev. **45**, 79, 1934 u. D. H. Dawson, Naturw. **21**, 495, 1933.
134) K. Chamberlain u. H. B. Cutter, Phys. Rev. **43**, 771, 1933.
134a) W. Holst u. E. Hulthén, Nature **133**, 496 u. 796, 1934.
134b) G. Dieke u. R. W. Blue, Nature **133**, 611, 1934.
134c) C. R. Jeppeson, Phys. Rev. **45**, 480, 1934.
134d) H. Beutler u. K. Mie, Naturw. **22**, 419, 1934.
135) A. Harvey u. F. A. Jenkins, Phys. Rev. **35**, 789, 1930 u. **36**, 1413, 1930.
136) G. Nakamura, Nature **128**, 759, 1931.
137) W. R. van Wijk u. A. J. van Koeveringe, Proc. Roy. Soc. (A) **132**, 98, 1931.
138) A. McKellar, Phys. Rev. **44**, 155, 1933; s. a. Phys. Rev. **43**, 215, 1933 u. F. A. Jenkins u. A. McKellar, Phys. Rev. **44**, 325, 1933.
139) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 259, 1925; s. a. Phys. Rev. **23**, 554, 1924 u. Nature **113**, 423, 1924.
140) F. A. Jenkins, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 496, 1927.
141) R. T. Paton u. G. M. Almy, Phys. Rev. **37**, 1710, 1931.
142) F. A. Jenkins u. A. McKellar, Phys. Rev. **42**, 464, 1932; s. a. Phys. Rev. **39**, 549, 1932.
143) W. W. Watson, Phys. Rev. **27**, 801, 1926.
144) W. B. Pearse, Proc. Roy. Soc. (A) **122**, 442, 1929.
145) F. A. Jenkins u. R. Grinfeld, Phys. Rev. **43**, 943, 1933 u. **45**, 229, 1934.
146) — u. H. de Laszlo, Proc. Roy. Soc. (A) **122**, 103, 1929.
146a) P. C. Mahanti, Zeitschr. f. Phys. **88**, 550, 1934.
147) K. Hedfeld, Zeitschr. f. Phys. **68**, 610, 1931.
148) M. Ashley u. F. A. Jenkins, Phys. Rev. **37**, 1712, 1931 u. **42**, 438, 1932.
149) A. Petrikaln u. J. Hochberg, Zeitschr. f. Phys. **86**, 214, 1933.
150) W. Jevons, Proc. Roy. Soc. (A) **110**, 365, 1926.
151) W. F. C. Ferguson, Phys. Rev. **32**, 607, 1928.
152) E. D. Wilson, Phys. Rev. **32**, 611, 1928.
153) O. Darbyshire, Phys. Rev. **40**, 366, 1932.
154) W. G. Brown u. G. E. Gibson, Phys. Rev. **40**, 529, 1932.
155) W. F. C. Ferguson, Phys. Rev. **31**, 969, 1928.
156) K. Wieland, Helv. Phys. Acta **2**, 46, 1929.
157) K. Butkow, Zeitschr. f. Phys. **58**, 232, 1929.
158) R. Ritschl u. D. Villars, Naturw. **16**, 219, 1928.
159) — Zeitschr. f. Phys. **42**, 172, 1927.
160) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 1, 1925; s. a. Phys. Rev. **23**, 767, 1924 u. Nature **113**, 489, 1924.
161) A. Bramley, Phys. Rev. **44**, 309, 1933.
162) C. V. Shapiro, R. C. Gibbs u. A. W. Laubengayer, Phys. Rev. **40**, 354, 1932.
163) W. G. Brown, Phys. Rev. **38**, 1179, 1931 u. **39**, 777, 1932.
163a) H. J. Plumley, Phys. Rev. **45**, 678, 1934.
164) E. Bengtsson u. E. Olsson, Zeitschr. f. Phys. **72**, 163, 1931.
165) B. A. Brice, Phys. Rev. **35**, 960, 1930 u. **38**, 658, 1931.
166) S. M. Naudé, Phys. Rev. **45**, 280, 1934.
167) E. Hulthén, Nature **129**, 56, 1932.
168) S. Mrozowski, Zeitschr. f. Phys. **72**, 776, 1931 u. Nature **129**, 399, 1932.
169) S. Bloomenthal, Phys. Rev. **35**, 34, 1930.
170) L. Grebe u. H. Konen, Phys. Zeitschr. **22**, 546, 1921.

Zu III. 1. c).

171) E. O. Salant u. J. E. Rosenthal, Phys. Rev. **42**, 812, 1932.
171a) A. Adel, Phys. Rev. **45**, 56, 1934.
172) V. Henri u. O. R. Howell, Proc. Roy. Soc. (A) **128**, 178, 1930.
173) C. F. Goodeve u. C. P. Stein, Trans. Farad. Soc. **25**, 738, 1929.
173a) E. Bartholomé u. K. Clusius, Naturw. **22**, 420, 1934.
173b) J. W. Ellis u. B. W. Sorge, Phys. Rev. **45**, 757, 1934.
173c) J. Franck u. R. W. Wood, Phys. Rev. **45**, 667, 1934.

Zu III. 2, a).

174) H. C. Urey, F. G. Brickwedde u. G. M. Murphy, Phys. Rev. **40**, 1, 1932; s. a. Phys. Rev. **39**, 164 u. 864, 1932.

175) H. C. Urey, F. G. Brickwedde u. G. M. Murphy, Phys. Rev. **40**, 464, 1932.
176) D. H. Rank, Phys. Rev. **42**, 446, 1932.
177) St. S. Ballard u. H. E. White, Phys. Rev. **43**, 941, 1933.
178) G. N. Lewis u. F. H. Spedding, Phys. Rev. **43**, 964, 1933.
179) G. Hertz, Naturw. **21**, 884, 1933.

Zu III. 2. b).

180) H. Schüler, Naturw. **19**, 772, 1931.
180a) L. S. Ornstein, J. A. Vreeswijk jr. u. G. Wolfsohn, Physica **1**, 53, 1934.
181) L. S. Ornstein u. J. A. Vreeswijk jr., Zeitschr. f. Phys. **80**, 57, 1933.
182) G. Hansen, Naturw. **15**, 163, 1927.
183) E. Thomas u. E. S. Evans, Phil. Mag. [7] **10**, 128, 1930.
184) H. Nagaoka u. T. Mishima, Sci. Pap. Tokyo **13**, 293, 1930.
185) L. S. Ornstein u. J. A. Vreeswijk jr. Zeitschr. f. Phys. **75**, 109, 1932.
186) D. S. Hughes u. C. Eckart, Phys. Rev. **36**, 694, 1930.
187) H. Schüler, Zeitschr. f. Phys. **58**, 741, 1929 u. **66**, 431, 1930.
188) P. Güttinger u. W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. **67**, 743, 1931.
189) D. S. Hughes, Phys. Rev. **38**, 857, 1931; s. a. H. Schüler u. E. Wurm, Naturw. **15**, 971, 1927.
190) J. H. Bartlett u. J. J. Gibbons, Phys. Rev. **44**, 325 u. 538, 1933.
191) B. H. Dickinson, Phys. Rev. **44**, 329, 1933.

Zu III. 2. c) α).

192) H. Schüler u. E. G. Jones, Zeitschr. f. Phys. **76**, 14, 1932.
193) J. H. Bartlett, Nature **128**, 408, 1931.
194) G. Racah, Nature **129**, 723, 1932.
195) J. R. Rosenthal u. G. Breit, Phys. Rev. **41**, 459, 1932 u. G. Breit, Phys. Rev. **42**, 348, 1932.
196) H. Schüler u. H. Westmeyer, Zeitschr. f. Phys. **83**, 270, 1933.

Zu III. 2. c) β).

197) H. Schüler, Naturw. **18**, 895, 1930.
198) — u. J. E. Keyston, Zeitschr. f. Phys. **67**, 433, 1931.
199) — u. H. Brück, Zeitschr. f. Phys. **58**, 735, 1929.
200) — u. J. E. Keyston, Zeitschr. f. Phys. **70**, 1, 1931; s. a. Naturw. **19**, 320, 1931.
201) — u. E. G. Jones, Zeitschr. f. Phys. **75**, 563, 1932; s. a. Naturw. **20**, 171, 1932 u. Nature **129**, 833, 1932.

Zu III. 2. c) γ).

202) S. Tolansky, Zeitschr. f. Phys. **73**, 470, 1931.
203) R. Ritschl, Zeitschr. f. Phys. **79**, 1, 1932.
204) H. Schüler u. H. Westmeyer, Zeitschr. f. Phys. **81**, 565, 1933.
204a) F. Paschen u. J. S. Campbell, Naturw. **22**, 136, 1934.
205) P. G. Kruger, R. C. Gibbs u. R. C. Williams, Phys. Rev. **41**, 322, 1932.
206) N. S. Grace u. K. R. More, Phys. Rev. **45**, 166, 1934; s. a. N. S. Grace u. H. E. White, Phys. Rev. **43**, 1039, 1933 u. N. S. Grace u. K. R. More, Phys. Rev. **44**, 128, 1933.
207) H. Schüler u. J. E. Keyston, Zeitschr. f. Phys. **72**, 423, 1931; s. a. Naturw. **19**, 676, 1931.
208) L. Aronberg, Proc. Nat. Acad. Amer. **3**, 710, 1917; Astrophys. Journ. **47**, 96, 1918.
209) T. R. Merton, Proc. Roy. Soc. (A) **96**, 388, 1920 u. (A) **100**, 84, 1921.
210) H. Kopfermann, Zeitschr. f. Phys. **75**, 363, 1932; s. a. Naturw. **19**, 400 u. 675, 1931.
211) T. C. McLennan, A. B. McLay u. M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. (A) **133**, 652, 1931.
212) J. L. Rose u. L. P. Granath, Phys. Rev. **40**, 760, 1932; s. a. Phys. Rev. **39**, 1017, 1932 u. **40**, 467, 1932.
213) K. Murakawa, Sc. Pap. Tokyo **18**, 191 u. 245, 1932.
214) H. Kopfermann, Zeitschr. f. Phys. **83**, 417, 1933.
215) D. A. Jackson, Zeitschr. f. Phys. **86**, 131, 1933; s. a. Proc. Roy. Soc. (A) **139**, 673, 1933.
216) H. Kopfermann u. N. Wieth-Knudsen, Zeitschr. f. Phys. **85**, 353, 1933; s. a. Naturw. **21**, 547, 1933.
217) — Naturw. **21**, 704, 1933 u. E. Rindal, Zeitschr. f. Phys. **87**, 460, 1934.
218) J. S. Campbell, Nature **131**, 204, 1933.
218a) S. Tolansky, Nature **133**, 531, 1934.
219) H. Schüler u. H. Westmeyer, Zeitschr. f. Phys. **82**, 685, 1933.

Zu IV.

220) W. F. Giauque, Nature **124**, 265, 1929.
221) J. Chadwick, J. E. R. Constable u. E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. (A) **130**, 463, 1931.
221a) M. L. Oliphant, P. Harteck u. Lord Rutherford, Nature **133**, 413, 1934.
222) F. Allison, Journ. Chem. Soc. **10**, 70, 1933; Phys. Rev. **43**, 38–50, 1933 u. a.
223) J. S. Webb u. D. R. Morey, Phys. Rev. **44**, 517, 1933.
223a) G. P. Baxter u. J. S. Thomas, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 858, 1933 u. **56**, 1108, 1932.
224) J. Kendall, W. W. Smith u. T. Tait, Nature **131**, 688, 1933.
225) E. W. Washburn u. H. C. Urey, Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 496, 1932.
226) G. N. Lewis u. R. T. Macdonald, Journ. Chem. Phys. **1**, 341, 1933.
227) R. T. Birge u. D. H. Menzel, Phys. Rev. **37**, 1669 (1931).
228) M. Woodhead u. R. Whytlaw-Gray, Journ. Chem. Soc. 846, 1933.
229) G. Beck, Zeitschr. f. Phys. **47**, 407, 1928; **50**, 548, 1928 u. **61**, 615, 1930.
230) W. D. Harkins, Chem. Rev. **5**, 371, 1928.
231) H. A. Barton, Phys. Rev. **34**, 1228, 1929 u. **35**, 408, 1930; s. a. H. C. Urey u. H. Johnston, Phys. Rev. **35**, 869, 1930.
232) H. L. Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 2866, 1931 u. **54**, 824, 1932.
233) H. C. Urey, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 2872, 1931.
234) J. H. Bartlett jr., Nature **130**, 165, 1932 u. Phys. Rev. **42**, 145, 1932; s. a. H. C. Urey, Nature **130**, 403, 1932.
234a) —, Phys. Rev. **45**, 847, 1934.

Manuskript abgeschlossen am 3. April 1934.

Korrektur abgeschlossen am 8. Juli 1934.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 16. Juni 1934.)

ZUSCHRIFTEN.

Das Spektrum des schweren Wassers im photographischen Ultrarot.

Von G. Herzberg und H. Verleger.

Durch die Untersuchung des Ramanspektrums und des weiten Ultrarotspektrums haben kürzlich Wood[1]) und Bartholomé und Clusius[2]) die Grundschwingungen der Moleküle *HDO* und D_2O festgelegt. Wir haben jetzt das Spektrum der beiden Moleküle im photographisch zugänglichen Ultrarot mit Hilfe der neuen Agfa-Infrarotplatten (Sensibilisierungsmaximum bei 10600 ÅE) untersucht. Wir benutzten etwa 20prozentiges und 85prozentiges schweres Wasser bei einer Schichtdicke von 4 m und etwa $1^1/_2$ Atm. Druck.

Insgesamt fanden wir vier Banden, von denen zwei dem *HDO* und zwei dem D_2O zuzuschreiben sind, wie sich aus der Intensität bei den verschiedenen Konzentrationen ergab. Je eine der Banden von *HDO* und D_2O ist sehr intensiv. Sie liegen bei 9400 bzw. 11600 ÅE. Die beiden Banden entsprechen offenbar der starken H_2O-Bande bei 9400 ÅE. Die Tatsache, daß die intensive *HDO*-Bande ungefähr an derselben Stelle liegt wie die entsprechende des H_2O, ist in Übereinstimmung damit, daß nach Wood, Bartholomé und Clusius (l. c.) die eine Grundschwingung ν_1 des *HDO* annähernd dieselbe Größe hat wie die des H_2O (3720 gegenüber 3756 cm^{-1}). Allerdings ist gleichzeitig die Annahme notwendig, daß die Oberschwingung 9400 ÅE des H_2O als $3\,\nu_1$ zu deuten ist (ν_1 = antisymmetrische H_2O-Schwingung) im Gegensatz zu der Deutung von Mecke[3]) als $\nu_1 + 2\,\nu_2$. Nach dieser letzteren Deutung müßte ja wegen der Verschiedenheit von ν_2 für die beiden Moleküle die *HDO*-Bande viel langwelliger liegen als die von H_2O.

Die Frequenz der starken D_2O-Bande bei 11600 ÅE ist merkwürdigerweise etwas größer als das Dreifache der Grundschwingung bei 2775 cm^{-1}.

Von den beiden schwachen Banden ist die eine des D_2O bei 11000 ÅE anscheinend[4]) das Analogon zu der schwachen H_2O-Bande bei 9040 ÅE, während die andere dem *HDO* zugehörige schwache Bande bei 10000 ÅE wohl ziemlich sicher als die Kombinationsschwingung $2\,\nu_1 + \nu_2$ zu deuten ist, die bei den symmetrischen Molekülen H_2O und D_2O in der ultraroten Absorption verboten ist. Das Auftreten solcher bei einem symmetrischen Molekül verbotener Übergänge beim unsymmetrischen wurde vor kurzem auch bei C_2HD gefunden[5]).

In der folgenden Tabelle[6]) sind die verschiedenen Banden zusammengestellt:

	H_2O	*HDO*	D_2O
$3\,\nu_1$	10600 cm^{-1}	10600 cm^{-1}	8600 cm^{-1}
$2\,\nu_1 + \nu_2$	verboten	10000	verboten
$\nu_1 + 2\,\nu_2$	11000	nicht beobachtet	9050

Wie zu erwarten war, gelingt es also durch die Untersuchung des Schwingungsisotopieeffektes eine einwandfreie Deutung der Schwingungsstruktur des Wasserspektrums, zunächst für die oben besprochenen Banden, zu erhalten. Durch die Rotationsfeinstrukturanalyse der Banden hoffen wir, die Frage entscheiden zu können, wie weit die geometrische Konfiguration (Kernabstände und Valenzwinkel) der drei Moleküle H_2O, *HDO* und D_2O übereinstimmt.

An den vorbereitenden Versuchen war Herr Dr. J. W. T. Spinks beteiligt. Ihm, ebenso wie der Agfa, die uns wieder in großzügiger Weise ihre schönen Platten zur Verfügung stellte, möchten wir von Herzen danken.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Juli 1934.

(Eingegangen 14. Juli 1934.)

1) R. W. Wood, Phys. Rev. **45**, 392, 1934.

2) E. Bartholomé u. K. Clusius, Naturwiss. **22**, 420, 1934.

3) R. Mecke, Zeitschr. f. Phys. **81**, 313, 1933.

4) Bei dieser ist die Möglichkeit, daß es sich um *HDO* und nicht um D_2O handelt, nach unseren Versuchen noch nicht ganz ausgeschlossen.

5) G. Herzberg, F. Patat u. J. W. T. Spinks, Nature **133**, 951, 1934.

6) Die Zahlen sind wegen der großen Ausdehnung der Banden und da noch keine Feinstrukturanalyse vorliegt, nicht sehr genau.

Das Dipolmoment des nichtassoziierten Fluorwasserstoffgases.

Von C. H. Douglas Clark.

Debye[1]) hat gefunden, daß die Anionen von *HCl*, bezüglich *HBr* anscheinend Werte der Elektronenpolarisation besitzen, die den Atomrefraktionen von *Ar*, bezüglich *Kr* ungefähr gleich sind. Nimmt man an, daß sich *Ne* und *HF* in gleicher Weise entsprechen, so kann man auf Grund der Debyeschen Methode in Verbindung mit Wasastjernas Abschätzung der Refraktionen der Edelgase das Dipolmoment von *HF* zu 1,58 Debye-Einheiten berechnen, dabei ist der Kernabstand von 0,864 ÅE, wie er sich aus dem Grundzustand spektroskopisch berechnet, zugrunde gelegt worden[2]), der entsprechende Dipolabstand beträgt 0,331 ÅE. Legt man der Berechnung eine modifizierte Form der Morseschen Regel[3]) zugrunde, so errechnet man einen Kernabstand von 0,89 ÅE, der etwas größer ist als der experimentelle Wert. Smallwood[4]) erhält durch Extrapolation ein etwas höheres Moment (etwa 2,0 Debye).

Im Hinblick auf die experimentellen Schwierigkeiten bei einer direkten Bestimmung des Momentes kann eine Abschätzung recht nützlich sein. Die Reihe *HF*, *HCl*, *HBr* und *HJ* bildet eine Folge abnehmender Dipolmomente. Dieses Resultat kann man wegen der ansteigenden Polarisierbarkeiten

1) P. Debye, Polar Molecules, S. 59ff., 1929 (Polare Molekeln, S. 59ff, 1929).

2) W. Jevons, Report on the band spectra of diatomic molecules. Cambridge Un. Press 1932, Anhang 2.

3) C. H. Douglas Clark, Nature **133**, 873, 1934.

4) H. M. Smallwood, Zeitschr. f. physik. Chem. (B) **19**, 242, 1932.

der Anionen erwarten. Das verhältnismäßig hohe Moment des gasförmigen HF mag in Verbindung stehen mit seiner Assoziationsfähigkeit, so fanden Simons und Hildebrand[1]), daß bei Zimmertemperatur Moleküle HF und H_6F_6 im Gleichgewicht sind.

Wendet man die Debyesche Methode auf HJ an, so berechnet man mit $r_0 = 1{,}617$ AE[2]) 10,16cm³ für die Polarisation, während die Refraktion von X sich zu 10,56 ergibt. Benutzt man die Werte von Zahn und van Vleck[3])[4]) für das Moment (0,41 Debye), so erhält man mit einem Kernabstand $r_e = 1{,}635$ AE den von der Debyeschen Theorie geforderten Wert für die Polarisation. Damit ist es möglich, eine vollständige Zusammenstellung zu geben für die Dipolmomente, die Dipolabstände und die Kernabstände der vier Halide. Näheres über diese Rechnung soll an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Es soll noch bemerkt werden, daß die Berechnung von Wiśniewski[1])[2]) fehlerhaft ist im Falle der Wasserstoffhalide, und zwar deshalb, weil er annimmt, daß die Maxwellsche Beziehung zwischen Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante gültig sei, während sie doch für Dipolmoleküle nicht angewandt werden darf. Es ist klar, daß durch die Vernachlässigung der Orientierungspolarisation ein großer Fehler in die Ergebnisse eingeht.

1) J. Simons u. J. H. Hildebrand, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2183, 1924.
2) W. Jevons, loc. cit.
3) C. T. Zahn, Phys. Rev. (11) **24**, 400, 1924.
4) J. H. van Vleck, Phys. Rev. (11) **30**, 31, 1927.

1) F. J. von Wiśniewski, Zeitschr. f. Phys. **37**, 126, 1926.
2) F. J. von Wiśniewski, Zeitschr. f. Phys. **44**, 392, 1927.

Department of Inorganic Chemistry, University of Leeds, 29. Juni 1934.

(Eingegangen 15. Juli 1934.)

BESPRECHUNGEN.

Walter-Ulrich Behrens, Mathematische Methoden für Versuchsansteller auf den Gebieten der Naturwissenschaften, Landwirtschaft und Medizin. Mit 14 graphischen Darstellungen. Stuttgart 1933. Verlag Eugen Ulmer. Brosch. RM 8.—.

Häufig genug sieht man bei graphischen Darstellungen und Auswertungen von Versuchsergebnissen, bei Festlegung von Mittelwerten Fehler, die dem mathematisch geschulten Fachmann ohne weiteres auffallen, dem weniger geschulten dagegen verborgen bleiben. An diesen wendet sich in erster Linie das vorliegende Bändchen. Oft steht z. B. dem praktischen Landwirt oder Statistiker nicht das mathematische Rüstzeug zur Verfügung, um mit der Unzahl der gewonnenen Versuchswerte richtig umzugehen, sie kritisch zu bewerten, um schließlich ein brauchbares Endergebnis zu erhalten. Man kann wohl behaupten, daß ein gewisser Mangel an einer leicht faßlichen Anleitung zur mathematisch einwandfreien Auswertung solcher Versuche bestand. Das vorliegende Buch hilft diesem Mangel ab. Unter anderem werden die statistischen Maßzahlen, wie Mittelwert, mittlere Abweichung, Korrelation und Kontingenzmaß behandelt und herausgearbeitet, welche Schlüsse nach den Grundsätzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung bei Benutzung dieser Maßzahlen aus den Versuchsergebnissen gezogen werden können. Der Stoff ist mathematisch einwandfrei und auch für den mathematisch nicht geschulten Leser leicht verständlich. Die Auswahl des Stoffes ist so getroffen, daß der praktische Versuchsansteller nahezu lückenlos sämtliche mathematischen Grundlagen findet, mit denen es ihm ein leichtes sein wird, die Auswertung seiner Versuche mathematisch korrekt durchzuführen. Die zahlreichen, bis zum letzten durchgerechneten Beispiele tragen wesentlich zum Verständnis der einzelnen Kapitel bei.

W. Renard.

V. F. Hess, Die Ionisierungsbilanz der Atmosphäre. Gr.-8°. 58 S. mit 2 Fig. Leipzig 1934. Akadem. Verlagsgesellschaft. Geh. RM. 5.—.

Das vorliegende Heft stellt einen Sonderdruck aus dem 2. Band der „Ergebnisse der kosmischen Physik" dar (herausg. von V. Conrad und L. Weickmann). Nach einer kurzen Übersicht über die Grundtatsachen werden im ersten Hauptkapitel die ionenerzeugenden Prozesse besprochen. Als solche Ionisatoren kommen unmittelbar über dem Festland die radioaktiven Substanzen des Erdbodens (einschl. des Kaliums), die Emanation in der Atmosphäre und die kosmische Ultrastrahlung in Frage. Bei genügender Entfernung vom Lande bleibt über dem Meere hiervon nur die kosmische Ultrastrahlung als Ionisator übrig. In der freien Atmosphäre bis zur oberen Grenze der Troposphäre scheint sie ebenfalls die ausschlaggebende Rolle zu spielen (Maximum der Ionendichte bei etwa 13 km Höhe). In noch größeren Höhen beginnt dann die Ionisation durch Korpuskularstrahlen der Sonne und vor allem durch das ultraviolette Sonnenlicht (Ausbildung der Heavisideschicht). Nach einer Besprechung des Charakters der gebildeten Ionen werden dann in dem zweiten Hauptkapitel die ionenvernichtenden Prozesse untersucht (Wiedervereinigung, Anlagerung an größere Teilchen) und die von Schweidler und von Nolan hierfür aufgestellten Wiedervereinigungsgesetze erläutert. Im dritten Kapitel wird alsdann nachgeprüft, ob die angenommenen Ionisatoren bei gleichzeitiger Wirkung der ionenvernichtenden Prozesse ausreichen, um die in der Luft wirklich beobachteten Ionenzahlen zu liefern. Dies wird für Messungen im Meeresniveau und bis zu 7 km Höhe befriedigend bestätigt, wenn auch noch gewisse Unsicherheiten betreffs der Gesetze der Ionenvernichtung bestehen bleiben. Für noch größere Höhen kann zur Zeit noch keine solche Bilanz aufgestellt werden, weil direkte Messungen der Ionenzahlen noch fehlen. Es wird aber sehr wahrscheinlich gemacht, daß auch dort die getroffenen Annahmen

ausreichend sein dürften, so daß damit der Ionisationszustand in der ganzen Atmosphäre im großen ganzen als geklärt gelten kann.

Ein eingehendes Literaturverzeichnis (bis Sommer 1932) beschließt das kleine Heft, das trotz seiner Kürze einen ausgezeichneten Überblick über das ganze Problem vermittelt. Steinke.

F. Rinne† und M. Berek, Anleitung zu optischen Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop. VIII und 279 S. Mit 335 Abb. und einem Bildnis von F. Rinne. Leipzig 1934. Dr. Max Jänecke. RM. 10.60, geb. RM. 11.60.

Die Anregung zu vorliegendem Werk geht von M. Berek aus, der F. Rinne vorschlug, dessen bekanntes Büchlein „Einführung in die kristallographische Formenlehre" unter stärkerer Betonung der optischen Methoden neu erscheinen zu lassen. Beide einigten sich auf eine gemeinsame Arbeit, Rinne starb aber vor der Vollendung am 12. März 1933, so daß er nur den Abschnitt „Grundlagen der kristallographischen Formenlehre" und „Besondere Erscheinungen bei orthoskopischem Strahlengang zwischen gekreuzten Nicols", insgesamt 69 Seiten, bearbeitet hat. Alles übrige, also der weitaus größte Teil, stammt von Berek.

Bei der bekannten Stellung des Verfassers als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Optischen Werke von Leitz in Wetzlar, der gegenwärtig wohl führenden Firma auf dem Gebiet der Polarisationsmikroskopie, ist ein Werk entstanden, das inhaltlich auf der Höhe steht. Durch die leicht faßliche, reich bebilderte Darstellung aller wichtigeren, mit dem Polarisationsmikroskop ausführbaren Untersuchungsmethoden für durchsichtige und für absorbierende Kristalle ist es nicht nur für den Fachmann im engeren Sinne geeignet.

Auch für Physiker, die sich nicht besonders für Polarisationsoptik interessieren, findet sich viel Interessantes und Wissenswertes. Unter diesem letzteren Gesichtspunkt sind besonders zu nennen die Abschnitte über die quantitativen Methoden, z. B. Messung von Flächenwinkeln, Dicken- und Längenmessung, die Beobachtung thermischer Einflüsse und die planimetrische Bestimmung der Mengenverhältnisse verschiedener Komponenten des Objekts. Recht schätzenswert ist auch ein letzter Absatz: „Übungs- und Demonstrationsbeispiele für optische Untersuchungen".

Das kleine Werk füllt eine gerade zur Zeit stärker fühlbar gewordene Lücke aus und wird sicherlich seinen Weg machen. Jentzsch.

W. Wilson, F. R. S. Theoretical Physics. Vol. II. Elektromagnetism and Optics. XI, 315 S. Mit 78 Fig. London 1933. Methuen & Co. Ltd. sh 18/— net.

Die einfache und klare Sprache und die sorgfältige Behandlung des Grundsätzlichen, die am 1. Band zu bemerken war, ist am vorliegenden wiederzufinden. Die Art der Einführung der Grundbeziehungen ist die in Lehrbüchern für Studenten übliche; die Bezeichnung und die Einheiten weichen von den in Deutschland gewohnten etwas ab. Auf dem engen Raum kann natürlich nur das Wichtigste behandelt werden; es wird vor allem das grundsätzlich Wichtigste ausgewählt: Elektrostatik im leeren Raum und in der Materie, Strom und Magnetfeld, Induktion, Maxwellsche Gleichungen, elektromagnetische Welle, Elektronentheorie und Dispersion, geometrische Optik, Wellenoptik, Optik in Kristallen. F. Hund.

NACHRICHTEN.

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Göttingen Dr.-Ing. Klaus Clausius zum a. o. Professor für Physikalische Chemie an der Universität Würzburg, der Privatdozent an der Universität Wien Dr. Karl Mayr zum a. o. Professor für analytische Chemie ebenda, der nichtbeamtete a. o. Professor an der Technischen Hochschule Berlin, Bibliotheksrat Dr. Erich Stenger zum beamteten a. o. Professor für angewandte Photochemie und Leiter des Photochemischen Instituts daselbst, der nichtbeamtete a. o. Professor an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Ernst Biesalski zum ord. Professor für analytische Chemie und Chemie des Bergbaues an derselben Hochschule, der Privatdozent für Chemie an der Universität Basel Dr. Hermann Fischer zum a. o. Professor ebenda, der ord. Professor der Physik an der Universität Berlin und Direktor des 2. Physikalischen Instituts derselben Dr. Erich Schumann zum Leiter der Forschungsabteilung im Reichsministerium für Wissenschaft, Erziehung und Volksbildung daselbst, der a. o. Professor für Physik an der Universität Berlin und Hauptobservator am Astrophysikalischen Observatorium in Potsdam Dr. Wilhelm Westphal zum beamteten a. o. Professor an der Technischen Hochschule Berlin.

Gestorben: Der ord. Professor für Markscheidekunde und Geodäsie an der Bergakademie Freiberg i. S. Dr. Erich Wandhoff, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Würzburg Geh. Regierungsrat Dr. Eduard v. Weber, der Honorarprofessor für Mathematik an der Universität Innsbruck Dr. Konrad Zintler, der Associate Professor an der Columbia University New York Dr. Herbert Carl Kassner, die ord. Professorin für allgemeine Physik und Radioaktivität an der Universität Paris Frau Marie Curie-Sklodowska.

Tagesereignisse.

Preisausschreiben. Die preußische Akademie der Wissenschaften schreibt für 1936 einen Preis von 5000 RM für eine Arbeit aus, die durch systematische Versuche die physikalischen Bestimmungsgrößen der Klangfarbe von Saiteninstrumenten feststellt. Endtermin für die Einreichung ist der 31. Dezember 1935. Das Ergebnis wird in der Leibnizfestsitzung des Jahres 1936 verkündet werden.

Vom 10. bis 15. September 1934 findet in Venedig der **I. Internationale Kongreß der Strahlenforschung** (Elektro-Radio-Biologie) statt.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.